ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

141. BAND, 5./6. HEFT

MIT 26 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Mai 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. Zocher und *V. Birstein*, Beiträge zur Kenntnis der Mesophasen. II. Über die gegenseitige Lagerung der Raumelemente einer Mesophase. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 4. 29.)

Richard Glauner, Über die Lösungsgeschwindigkeit des Kupfers. (Mit 14 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 4. 29.)

E. C. Gilbert, Studien über Hydrazin: Die Geschwindigkeit der Oxydation von Hydrazin durch Ferricyanid. (Eingegangen am 22. 4. 29.)

H. Zocher und *V. Birstein*, Beitrag zur Kenntnis der Mesophasen. III. Über die wässerige Mesophase des Salvarsans. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 4. 29.)

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlags.

Magnesiumlicht als Normallichtquelle für photographische Sensitometrie und seine Beziehung zum internationalen Sonnenlichtstandard.

Von

Josef Maria Eder.

(Eingegangen am 22. 3. 29.)

Mittleres Mittagssonnenlicht oder künstliche Lichtquellen von der Farbtemperatur 5000° absol. gelten international als Standardlichtquellen für die Sensitometrie von photographischem Negativmaterial. Magnesiumlicht nähert sich solcher Strahlung und kann durch Einschalten von angepassten Lichtfiltern mit Kupfer-Kobaltlösungen auf eine mit dem Sonnenlicht identische spektrale Farbenverteilung gebracht werden. Magnesiumlicht ist als sensitometrische Standardlichtquelle gut geeignet, sowohl für photographisches Negativ- als auch für Positivmaterial.

Auf dem VII. Internationalen Kongress für Photographie in London 1928 wurde in Übereinstimmung mit dem VI. Pariser Kongress 1925 als Normallichtquelle für die Sensitometrie photographischer Schichten als Einheit die Lichtstärke von der visuellen Helligkeit einer Internationalen Kerze[1]) empfohlen, deren spektrale Farbenverteilung einem Totalradiator von der Farbtemperatur 5000° abs. gleichkommt; dies entspricht der spektralen Energieverteilung des mittleren Mittagssonnenlichts (Winter- und Sommersolstitium) in der Seehöhe von Washington nach den im Jahre 1917 vorgenommenen, sehr genauen Messungen von ABBOT (Smithsonian Institution). Dieses konventionelle Mittagssonnenlicht war der Ausgangspunkt für die Wahl der Farbtemperatur von 5000° abs. Nach den auf dem VII. Kongress für Photographie in London gefassten Beschlüssen kann im Laboratorium mittels einer elektrischen Glühlampe (Vakuum-Wolfram-Fadenlampe) von der Farbtemperatur 2360° abs. durch Einschalten eines selektiv absorbierenden Kupfer-Kobaltfilters eine mit dem Sonnenlicht identische Farbenverteilung erzielt werden.

---

[1]) Als Grundlage für ein derartiges System betreffs Wahl einer sensitometrischen Normallichtquelle kann ebenso gut die in Deutschland amtlich eingeführte Hefnerkerze gewählt werden; ihre Beziehungen zur visuellen Helligkeit der Internationalen Dezimalkerze sind ja bekannt und ebenso ihre Beziehungen zu der photographischen Sensitometrie. Die Hefnerkerze behält ihren Rang als primäre photometrische Einheit immer noch bei.

Diese absorbierenden Kupfer-Kobaltlösungen wurden im Bureau of Standards in Washington von Raymond Davis und K. S. Gibson[1]) für verschiedene Farbtemperaturen ermittelt und in einer zweiteiligen Wanne mit einer Dicke der Flüssigkeitsschicht von je 10 mm verwendet; die Verschlussplatten waren Scheiben von Borosilicatglas von hoher Durchlässigkeit für Ultraviolett. Solches gefiltertes Glühlampenlicht liefert weisses Licht von der Energieverteilung des mittleren Mittagssonnenlichts in der Spektralregion von 360 $\mu\mu$ oder 380 bis 700 $\mu\mu$[2]).

Diese sensitometrische Normallichtquelle empfahl der Internationale Kongress in London nur für photographisches Negativmaterial. Das gefilterte Glühlampenlicht besitzt eine so geringe Helligkeit, dass die meisten photographischen Auskopierpapiere darauf fast nicht reagieren.

Es wurden vom Kongress für sehr genaue Arbeiten über Schwärzungsgesetze und Photometrie besonders die Sensitometer mit Zeitskalen empfohlen, die bei grossen Expositionsintervallen einen regelmässigen Verlauf der Schwärzungskurven ergeben. Nun sind in der praktischen Sensitometrie von Photomaterial die viel einfacheren und leicht zu bedienenden Graukeilphotometer mit ihren Intensitätsskalen und farbigen Lichtfiltern im Gebrauch. Sie entsprechen vollkommen den Zwecken der angewandten Photographie, da ja eine Toleranz von 30% und mehr bekanntlich innerhalb der unschädlichen Fehlerweite bei der Bestimmung der Expositionszeit angenommen wird. Für Graukeilsensitometer ist aber das an der Luft brennende Magnesiumlicht, das bei grosser Intensität nur sehr kurze Zeit brennt, eine vorzügliche sekundäre Normallichtquelle für sensitometrisches Weisslicht, wenn man es mit der erforderlichen Vorsicht in dünnen Blättchen von 2 mg Gewicht im Abstand von 3 m abbrennt und die Konstanten des Graukeils und der Farbenfilter kennt. Für meine Versuche benutzte ich das Eder-Hecht-Sensitometer mit der Keilkonstante 0·4 und doppelten Farbskalen[3]). Mit

---

[1]) Raymond Davis und K. S. Gibson, Artificial Sunlight for photographic Sensitometrie. Publication des Bureau of Standards in Washington (Trans. Soc. Mot. Pict. Eng. 12, 225. 1928). [2]) Bis ins Violett bei 420 $\mu\mu$ verläuft die Energiekurve des Sonnenlichts annähernd parallel mit dem gefilterten Glühlampenlicht, aber schon an der Grenze des Violetts und Ultravioletts zeigt das Glühlampenlicht ein starkes Zurückbleiben der Helligkeit. [3]) Fabrikation Herlango A.-G., Wien III, Rennweg 52, in Berlin bei Heinrich Holtzmann, Charlottenburg, Dernburgstrasse 47.

derartigen Graukeilsensitometern entspricht die photographische Wirkung von 2 mg dünnem Magnesiumband[1]) im Abstand von 3 m der Wirkung von 1 Hefnerkerze im Abstand von 1 m und einer Exposition von 1 Minute bei Verwendung von Bromsilbergelatine[1]).

Das Magnesiumlicht ist dem weissen Tageslicht sehr ähnlich, aber in der spektralen Energieverteilung mit dem konventionellen Sonnenlicht von 5000° abs. nicht identisch, denn es ist mehr rötlich.

Der Anschluss an diesen konventionellen Sonnenlichtstandard ist erwünscht, und es fragt sich nun, wie kann die Transformierung des Magnesiumlichts mit seiner Farbtemperatur von etwa 3700° abs. auf das weisse ideale mittlere Sonnenlicht von 5000° abs. vorgenommen werden? Dies gelingt mit der von Davis und Gibson angegebenen

---

[1]) Das auf 2 mg *Mg* standardisierte Magnesiumlicht wurde von mir 1919 vorgeschlagen, begründet (Eder, Ein neues Graukeilsenitometer. W. Knapp, Halle a. S. 1920) und auf dem VI. Internationalen Kongress für Photographie in Paris 1925 vorgelegt (siehe Z. wiss. Photogr. **23**, 384. 1925). Das Flammenspektrums des Magnesiums ist nahezu kontinuierlich; es treten einige *Mg*-Linien (518 bis 516) und Banden (bei 500) auf, welche eine etwas erhöhte Helligkeit im Grün bewirken, die ebenso wie die blaue Magnesiumlinie 457 und die Liniengruppen bei 338 und 372 wenig störend sind. Die Spektrumphotographien von Magnesiumlicht und Blitzpulvern sind in Eder und Valenta, Atlas typischer Spektren, 3. Aufl. (Verlag der Akademie der Wissenschaften, Wien 1928) heliographisch dargestellt. Das Abbrennen von 2 mg dünnem (nicht gefirnisstem) Magnesiumband von den Boehm-Werken A.-G., Berlin 35, Potsdamerstrasse 104, das ich bereits auf dem Pariser Kongress 1925 vorgeschlagen hatte, erfordert eine gewisse Vorsicht. Es ist unbedingt erforderlich, dass das Magnesiumblättchen auf eine Stahlnadel aufgespiesst und nach dem Entzünden an einer kleinen, nicht leuchtenden Flamme eines Bunsenschen Gasbrenners rasch aus dem Flammenkegel beiseite geschoben wird. Eine einzige Probe mit einem Blättchen abgebrannten Magnesiums genügt allerdings nicht, weil Zufallsschwankungen der emittierten Helligkeit eintreten können, aber bei fünf- bis sechsmaliger Wiederholung der Probe mit dem Graukeil resultieren vollkommen verlässliche Mittelwerte; darauf habe ich wiederholt hingewiesen (auch auf dem V. Internationalen Kongress für Photographie in Paris 1895), und dies wurde durch zahlreiche Versuche bestätigt. Es wäre nicht sachgemäss, diese für die praktische Sensitometrie viel verbreitete und sicher arbeitende weisse Lichtquelle abzulehnen, weil es unbequem ist, mehrere Blättchen Magnesium zu verbrennen, ohne eine bessere Lichtquelle der Empfindlichkeitsmessung für die technische Plattenprüfung anzugeben. Bei relativen Proben genügt übrigens ein einziger Versuch, wenn die zu prüfenden Platten gleichzeitig in einem und denselben Sensitometer belichtet werden. Die Erfahrung lehrt, dass diese mit so einfachen Hilfsmitteln erzielten Sensitometerangaben recht gut mit den praktischen Expositionen in der angewandten Photographie übereinstimmen.

Methode der Korrektur mit Kupfer-Kobaltlichtfiltern[1]); die Konzentration dieser Lösungen muss aber für Magnesiumlicht wesentlich geringer sein, als für das Wolframfadenlicht.

Das der Farbtemperatur von 3700° abs. (annähernd für Magnesiumlicht und dem elektrischen Kohlenbogenlicht) angepasste DAVIS-GIBSON-Lichtfilter hat folgende Zusammensetzung:

Lösung A:

Kristallisiertes Kupfersulfat $CuSO_4 . 5H_2O$	1·074 g
Mannit $C_6H_6(OH)_6$	3·707 g
Pyridin (C_5H_5N)	30·0 cm³
Wasser destilliert, auffüllen auf	1000 cm³

Lösung B:

Kobaltammoniumsulfat[2]) $C_0SO_4(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$.	4·38 g
Kristallisiertes Kupfersulfat	9·21 g
Schwefelsäure (spez. Gewicht 1·835)	10·0 cm³
Wasser destilliert, auffüllen auf	1000 cm³

Diese Filterflüssigkeiten werden getrennt in eine Doppelwanne gefüllt, welche eine Glasplatte als gemeinsame mittlere Scheidewand und aussen je eine Aussenwand aus Spiegelglas besitzt. Für die Zwecke der photographischen Sensitometrie genügen Spiegelglasplatten von gewöhnlichem weissen Glas. Die Lichttransmission für die mit den Flüssigkeiten A und B (1 cm Dicke) gefüllte Doppelwanne im sichtbaren Spektrum beträgt 0·5, d. h. das Licht wird auf die Hälfte geschwächt.

Solche Doppelwannen mit einer gemeinsamen Glasscheidewand im Format 14 × 16 cm stellt die Firma W. J. Rohrbecks Nachfolger (Physikalische Apparate) in Wien V, Wehrgasse 18, für Zwecke der Sensitometrie her.

---

[1]) Es wurden wohl schon früher zu demselben Zweck andere Lichtfilter für Magnesiumlicht veröffentlicht, wie z. B. die von ERICH LEHMANN (Handbuch der Photographie I, 2, S. 130. 1928) erwähnte wässerige Lösung von Methylviolett und Äsculin, die aber unrichtig ist, weil sie viel zu viel rotes Licht durchlässt und diskontinuierliche Absorption aufweist. [2]) Anstatt des Doppelsalzes Kobaltammoniumsulfat können seine Komponenten verwendet werden, und zwar an Stelle von 4·38 g $CoSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ kommen 3·11 g $CoSO_4 . 7H_2O$ (von Merck „purissimum, nickelfrei") und 1·46 g $(NH_4)_2SO_4$ (von Merck „purissimum"). Vgl. EDER, Lichtstandard für Sensitometrie und das DAVIS-GIBSONsche Lichtfilter (Die Kinotechnik, Heft 4. 1929, und Z. wiss. Photogr. XXVI, 1929).

Die Anwendung in der photographischen Plattenprüfung gestaltet sich mit gefiltertem Magnesiumlicht besonders einfach, weil für das gesamte sichtbare Spektrum die Lichttransmission des Filters 0·5 ist, man also (zwecks Prüfung panchromatischer Platten) vor dem Sensitometer nur die doppelte normale Menge Magnesium abzubrennen hat; es sind somit im Sinne der normalen Standardisierung für das Magnesiumnormallicht zweimal je ein Blättchen dünnes Magnesiumband im Gewicht von 2 mg erforderlich. Wiederholt man diese Versuche mehrmals, so erhält man befriedigende Mittelwerte der relativen photographischen Farbenempfindlichkeit Blau:Grün:Rot (reduziert auf die ideale Filtertransparenz von 100%) entsprechend dem mittleren konventionellen Sonnenlicht von 5000° abs. Dem Übergang vom Magnesiumlicht zum konventionellen Sonnenlicht von 5000° abs. bei Sensitometerproben mit Intensitätsskalen steht somit nichts im Wege.

An der Grenze des Violetts und zu Beginn des Ultravioletts ist die Transmission mit weissen Gläsern etwas unterkompensiert[1]) und erreicht den Wert 0·6. Falls gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten mit einer dominierenden Empfindlichkeit im Blauviolett und Ultraviolett vorliegen, so ergibt ihre Prüfung hinter dem erwähnten Kupfer-Kobaltlichtfilter (aber ohne die sensitometrischen Dreifarbenfilter) und mit Benutzung des Transmissionsfaktors 0·5 im Vergleich mit dem nicht gefilterten Magnesiumlicht eine etwas grössere Empfindlichkeitszahl. Bei panchromatischen und orthochromatischen Platten, bei denen das sichtbare Spektrum eine dominierende Wirkung ausübt, macht sich ein Fehler in der sensitometrischen Prüfung praktisch nicht bemerkbar. Er kann aber durch Verwendung von etwas grünstichigen Glasscheiben behoben werden, wie sie auch in Rohrbecks Filterwannen für speziell photographisch-sensitometrische Zwecke angebracht sind.

Übrigens ist das gefilterte Magnesiumlicht zunächst zur Untersuchung farbenempfindlicher Platten bestimmt, während man gewöhnliche „blauempfindliche“ Bromsilbergelatineplatten am besten — wie bisher — mit nicht gefiltertem standardisiertem Magnesiumlicht auf ihre Empfindlichkeit prüft, wobei die so gefundenen Empfindlichkeitswerte gut mit der Tageslichtempfindlichkeit übereinstimmen.

Die praktische Bestimmung der relativen Farbenempfindlichkeit von farbenempfindlichem Photomaterial mit dem Graukeil erfolgt

[1]) Durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Chininbisulfat zur sauren Kobalt-Kupferlösung lässt sich volle Kompensation erreichen; ebenso durch Verwendung schwach grünstichiger Spiegelgläser in den Absorptionswannen.

durch Einschalten von farbigen Gelatinefiltern mit bekannter selektiver spektraler Transmissionszone und unter Berücksichtigung der gesamten Absorption beim EDER-HECHT-Sensitometer für Blaufilter den Korrektionsfaktor 3·03, für Grünfilter 6·35 und für Rotfilter bei Verwendung panchromatischer Platten 1·45 ergibt. Wenn man die relative Farbenempfindlichkeit mit solchen Instrumenten auf die ideale 100%ige Transmission der Farbenfilter bei Verwendung des gefilterten Magnesiumlichts umrechnet, so kommt man zur Angabe der relativen Farbenempfindlichkeit für konventionelles Sonnenlicht. Reduziert man alle diese Angaben auf die Empfindlichkeit für Blau gleich 1, so kann man bei der Empfindlichkeitsbestimmung bequem von einer Lichtart auf die andere übergehen.

Der Übergang von einer Lichtquelle zu einer anderen von anderer Farbtemperatur kann mit nachfolgender, aus einer grösseren Versuchs-

Tabelle 1. Reduktionstabelle zur Umrechnung der Intensitäten der Farbbezirke verschiedener Lichtquellen auf Magnesium als Standard. Bezirke der Grundfarben hinter blauen, grünen und roten Lichtfiltern des EDER-HECHT-Sensitometers, bezogen auf ideal transparente Lichtfilter von 100% Transmission.

Lichtquelle	Farbtemperatur	Blau (durchlässig von 330 bis 485 μμ)	Grün (durchlässig von 485 bis 570 μμ)	Rot (von 570 μμ das ganze Rot)
Konventionelles Sonnenlicht	5000° abs.	1	0·8	0·56
Kohlen-Bogenlicht 10 Amp.	3720° „	1	0·9	0·88
Magnesiumlicht[1])	3680° „	1	1	1
Trübes Tageslicht bei Bewölkung	—	1	1·15	1·3
Nitra Osramlampe, Halbwattlicht	2700° bis 2800° abs.	1	1·5—2	3—4
Vakuum-Wolfram-Fadenlampe 60 Watt	2500° „	1	3	8—10
Hefnerkerze	1830° „	1	10	30

[1]) Die Farbtemperatur des Magnesiumlichts wird von ERICH LEHMANN (Handbuch der Photographie I, 2, S. 129. 1928) irrtümlich annähernd gleich einer gasgefüllten Wolframlampe (2600° bis 2900° abs.) angegeben, während sie in Wirklichkeit fast um 1000° abs. höher ist (siehe EDER, Z. wiss. Photogr. 25, 402. 1928).

reihe[1]) abgeleiteten Tabelle 1, bei deren Durchführung Herr Prof. OTTO KRUMPEL mitwirkte, erfolgen.

Als Beispiel sei das Untersuchungsergebnis einer panchromatischen Platte angeführt, welches einerseits mit Magnesiumlicht und andererseits mit gefiltertem Magnesiumlicht („Sonnenlicht") gewonnen wurde; daneben sind die nach der obigen Tabelle 1 berechneten Werte angeführt.

Farbenempfindlichkeit einer panchromatischen Platte hinter den Farbfiltern des EDER-HECHT-Sensitometers, reduziert auf ihre ideale Transparenz.

	Blau	Grün	Rot	
Magnesiumlicht . .	1	0·30	0.75	gefunden
Sonnenlicht	1	0·26	0·39	gefunden
Sonnenlicht	1	0·24	0·42	berechnet

Wie man sieht, stimmen die Resultate in einer für die Bestimmung der Expositionszeit zureichenden Weise überein. Ferner zeigt die Tabelle, dass die Werte für die „Grünempfindlichkeit" bei Magnesiumlicht und „Sonnenlicht" nicht beträchtlich voneinander abweichen, somit in diesem Bezirk, ebenso wie im blauen, die Sensitometrie bei Magnesiumlicht auch für Tages- und Sonnenlicht praktisch hinreichend genaue Expositionszeiten abgibt; dagegen liefert das Magnesiumlicht im Rot doppelt so hohe relative Empfindlichkeitszahlen als das „Sonnenlicht", aber diese Werte schwanken in gewissen Grenzen mit der Wellenlänge des Schwerpunkts der „Rotsensibilisierung".

Diese Prüfungsmethode erreicht an Genauigkeit nicht die der spektrographischen Messungen, ist aber zur Bestimmung der Expositionszeit und für die sensitometrische Charakteristik farbenempfindlicher Platten gut geeignet.

Magnesiumlicht kann auch für Auskopierpapiere als Normallicht verwendet werden, wenn man genügende Mengen in geringem Abstand vor einem Graukeilsensitometer abbrennt.

Für die Praxis empfehlen sich besser relative Proben mit Reinkohlenbogenlicht, das dem Magnesiumlicht bezüglich der Farb-

[1]) Bei meinen Versuchen benutzte ich Bromsilber-Gelatineplatten (gewöhnliche, orthochromatische und panchromatische Platten) der Fabriken Lainer-Hrdliczka in Wien, O. Perutz in München, Agfa in Berlin und Wolfen und von J. Hauff in Feuerbach, welche mir in dankenswerter Weise dieses Versuchsmaterial zur Verfügung stellten.

temperatur sehr ähnlich ist, und somit in das System sich gut einfügt[1]).

Auch die Proben mit Tageslicht im Sommer sind damit gut vergleichbar.

Als Standard kann bei relativen Proben das BUNSENsche Chlorsilbernormalpapier oder das ihm gleichkommende, aber haltbarere, von mir angegebene Chlorsilber-Gelatinepapier mit Zusatz von Natriumnitrit und Glycerin (hergestellt von der Trockenplattenfabrik Lainer-Hrdliczka in Wien) dienen. Es ist hauptsächlich nur für Ultraviolett und Blau empfindlich. Nachfolgende Tabelle 2 macht die Proben der relativen Farbenempfindlichkeit bei Tageslicht ersichtlich:

Tabelle 2.

Lichtempfindliche Papiere	Freier Graukeil auf Glas (Durchlässigkeit ab 313 $\mu\mu$)	Blau (330 bis 485 $\mu\mu$)	Grün (485 bis 570 $\mu\mu$)	Rot (von 570 $\mu\mu$ das ganze Rot)
Chlorsilbernormalpapier, Chlorsilber-Kollodium-Emulsion	100	80–84	6	—
Ozalid- und van der Grintens Primulinpapier (Diazotypie)	100	etwa 90	0·6	—
Kaliumbichromatpapier . . .	100	69	28	—
Chlorsilberpapier mit Pinaflavol und Natriumnitrit	100	26	78	Spur

[1]) Für das Magnesiumlicht (frei an der Luft brennend) gilt die Farbtemperatur 2700° abs. mit der Fehlergrenze ± 75° (DZIOBEK, Z. wiss. Photogr. 25, 287. 1928), für das Kohlenbogenlicht die Farbtemperatur von 3680° bis 3720° abs. nach WALDENER und BURGESS (Bureau of Standards) oder 3780° nach ERWIN G. PRIEST. Nach der Berechnung der Mittelwerte kommt man zu einer annähernd gleichen Farbtemperatur für Magnesium- und Bogenlicht. In der Tat zeigten mir die sensitometrischen Versuche, dass man mit hinlänglicher Genauigkeit beider Lichtquellen auf konventionelles Sonnenlicht reduzieren kann, wenn man ein und dasselbe Kupfer-Kobalt-Flüssigkeitsfilter für beide Lichtquellen verwendet. Bei genaueren Proben fand ich allerdings die Farbtemperatur des elektrischen Bogenlichts etwas höher, so dass ich die Werte 3720° für Kohlenbogen gegen 3680° abs. für Magnesiumlicht in die Tabelle einsetzte. Man beachte, dass der eventuell bei zu weit gestellten Elektroden auftretende violette Flammenbogen (450 bis 460), das bekannte intensive Bandenspektrum der Kohlenbanden zu Beginn des Ultravioletts von 388 und 359 und durch die schwächere blaue Bande bei 421 diskontinuierlich wird (vgl. EDER u. VALENTA, Atlas typischer Spektren, 3. Aufl. 1928). In richtiger Verwendung verhält sich Reinkohle im Bogenlicht wie ein sogenannter „Graustrahler".

Die Angaben beziehen sich auf die wahre Farbenempfindlichkeit (berechnet auf ideale 100%-Transmission) für die Lichtfilter des EDER-HECHT-Sensitometers bei Tageslicht.

Der Verlust bei der Farbenanalyse des Chlorsilbernormalpapiers rührt von der grösseren Transmission für Ultraviolett her.

Bei den Diazotyppapieren beschränkt sich die Empfindlichkeit auf das Blaufilter, während sie für Grün praktisch unempfindlich sind; diese engbegrenzte Empfindlichkeitszone gegen Licht kürzerer Wellenlänge ist charakteristisch und in der Photometrie auszunutzen.

Das Kaliumbichromatpapier zeigt eine bemerkenswerte Grünempfindlichkeit, aber sehr geringe Gelbempfindlichkeit.

Eine ganz enorme Grünempfindlichkeit besitzt das Pinaflavol-Chlorsilberpapier im Auskopierverfahren, worauf ich bereits in der Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Akademie der Wissenschaften in Wien am 9. November 1922 (siehe Akademieanzeiger) aufmerksam machte.

Das Pinaflavol kann nicht durch das Pinaverdol (das ein kräftiger Grünsensibilisator für Bromsilber-Gelatine mit Entwicklung ist) ersetzt werden, denn dieses wirkt im Auskopierprozess auf Chlorsilber sogar als Desensibilisator, sowohl in bezug auf Allgemein- und spezielle Grünempfindlichkeit.

Die gewaltige Sensibilisierung des Pinaflavol-Chlorsilberpapiers bewirkt auch in hohem Grade die Steigerung der Gesamtempfindlichkeit gegen weisses Licht (Sonnenlicht, Bogenlicht), die auf das Vier- bis Achtfache (je nach dem Farbstoffgehalt) erhöht wird. Ich benutzte die normale Chlorsilber-Gelatineemulsion der Fabrik Lainer-Hrdliczka in Wien, gewaschen und geschmolzen, mit einem Zusatz von 5 g Natriumnitrit, 5 g Glycerin und 6 cm^3 Pinaflavollösung (1:1000 Alkohol) pro 100 cm^3 Emulsion. Das Auftragen auf Barytpapier erfolgte in der Fabrik mit Maschinenguss, und solches Pinaflavol-Chlorsilberpapier ist dort erhältlich.

Es ist so sehr grünempfindlich, dass die Sensitometeranzeigen nach dem Vorschalten eines schwachen gelben Dämpfungsfilters nur wenig herabgesetzt werden, und dass immer noch eine höhere Empfindlichkeit resultiert, als sie das BUNSENsche Normalpapier gegen weisses Licht besitzt. Dabei nähern sich die Photometeranzeigen mit Pinaflavolpapier jener der visuellen Helligkeitswerte der optischen Photometrie.

Zusammenfassung.

1. Für die Sensitometrie von photographischem Negativ- und Positivmaterial wird das durch eine Kupfer-Kobaltlösung gefilterte Magnesiumlicht empfohlen, das die spektrale Energieverteilung des konventionellen mittleren Mittagssonnenlichts von der Farbtemperatur 5000° abs. besitzt und als eine einheitliche Lichtnormale sowohl für photographisches Negativ- als Positivmaterial gelten kann. Es besitzt im sichtbaren Spektrum der Transmission 0·5; im Ultraviolett ist die Transmission etwas grösser, kann aber kompensiert werden.

2. Das elektrische Kohlenbogenlicht kommt dem Magnesiumlicht bei sensitometrischen Proben sehr nahe.

3. Der Übergang von einer Lichtquelle zu einer anderen mit anderer Farbtemperatur, der namentlich für die Bestimmung der Expositionszeit bei Verwendung panchromatischer Platten und für die Dreifarbenphotographie wichtig ist, kann mit einer Umrechnungstabelle gemacht werden, welche für die blauen, grünen und roten Spektralgebiete aufgestellt wurde und die sich auf Sonnenlicht, Tageslicht bei trübem Himmel, elektrischem Kohlenbogen, Magnesiumlicht, Halbwattlicht und Vakuum-Metallfadenlampen, sowie auf die Hefnerkerze bezieht.

4. Es werden Beispiele von Auskopierpapieren gegeben, wovon die Diazotyppapiere, dann das Chlorsilberpapier als eminent empfindlich für Ultraviolett (ins Violett reichend) sind. Das Pinaflavol unter Zusatz von Natriumnitrit sensibilisiert das Chlorsilber-Gelatinepapier gewaltig für Grün und Gelb; solches Papier besitzt auch im direkten Kopierprozess eine dominierende Empfindlichkeit für diesen Teil des optisch hellen Spektrums, die über die Violett- und Ultraviolettempfindlichkeit hervorragt und durch keinen anderen der bisher bekannten Sensibilisatoren (Eosin usw.) erreicht wird. Es ist für die Photometrie im sichtbaren Spektralbezirk hervorragend geeignet, um so mehr, als diese Art der Sensibilisierung auch die Gesamtempfindlichkeit gegen weisses Licht erhöht.

5. Alle diese sensitometrischen Verfahren mit gefiltertem Magnesiumlicht und elektrischem Kohlenbogen entsprechen den grundsätzlichen Beschlüssen des 7. Internationalen Kongresses in London 1928, die auf Negativmaterial beschränkt waren und sie bringen eine Lösung der offengelassenen Frage der Prüfung von Positivmaterial, wodurch für beide eine einheitliche Prüfungsnorm angebahnt wird.

Über die Zahl der sich an das Silberion anlagernden Wasser- und Alkoholmoleküle.

Von

Gerhard C. Schmidt und Mechtild Keller.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 3. 29.)

Die Frage nach der Zahl der an die Ionen sich anlagernden Moleküle des Lösungsmittels ist eine strittige. In der nachfolgenden Arbeit wird zunächst gefolgert, dass die Lösung, weil der Strom bei der kleinsten EMK hindurchgeht, jedenfalls einige Ionen frei, d. h. ohne gebundene Moleküle, enthalten muss. Aus der Änderung der Überführungszahlen beim Ersatz dieser gebundenen Moleküle durch Ammoniak bzw. Pyridin wird geschlossen, dass sich an das *Ag*-Ion im Durchschnitt zwei Moleküle Wasser bzw. Alkohol anlagern.

1. Einleitung.

Trotz vieler Ansätze ist bisher keine eindeutige Lösung der Frage nach der Zusammensetzung der Ionen, d. h. der Frage, wieviel Moleküle des Lösungsmittels sich an die Ionen anlagern, gefunden worden. Die Unstimmigkeit betrifft nicht allein die quantitative, sondern auch die qualitative Seite der Frage; einige Forscher halten nur das negative Radikal für hydratisiert, andere dagegen nur das positive, wieder andere beide. Ebenso gehen die Anschauungen über die Zahl der gebundenen Moleküle auseinander. Während nach einigen Forschern die Zahl nur klein, bzw. für bestimmte Ionen Null ist, gelangen andere zu sehr grossen Zahlen, z. B. Reychler für jedes Ion 165 Mol Wasser, Riesenfeld und Reinhold bis 158 Mol. Da die ganze Literatur hierüber in mustergültiger Weise von P. Walden[1]) zusammengestellt ist, so erübrigt es sich, hierauf näher einzugehen.

Dass in Lösungen freie Ionen vorhanden sind, d. h. Ionen, die keine Moleküle des Lösungsmittels gebunden enthalten, geht zwingend aus der Tatsache hervor, dass bei der kleinsten EMK der Strom durch einen Elektrolyten hindurchzugehen vermag. Haftete z. B. das Wasser an einem Ion mit einer gewissen Kraft, so müsste bei der Elektrolyse die EMK diese Kraft erst überwinden. Der Beweis von Clausius, dass die Salze dissoziiert sind, muss somit dahin erweitert

---

[1]) P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, Teil I, S. 181 bis 210.

werden, dass in jeder Lösung Ionen ohne gebundene Lösungsmittelmoleküle enthalten sind. Ihre Zahl kann klein sein, das würde der Claususschen Dissoziationstheorie entsprechen, oder gross in Analogie zu der von Arrhenius. Hieraus folgt schon, dass die oben erwähnten grossen Hydratzahlen nicht richtig sein können, denn es ist ausgeschlossen, dass auch nur ein einziges Ion die Hunderte von angelagerten Wassermoleküle gleichzeitig verliert.

Die nachfolgende Arbeit, deren experimenteller Teil den wesentlichen Inhalt der von der philosophischen Fakultät Münster i. W. angenommenen Dissertation des einen von uns enthält, sucht diese Frage für das Ag-Ion zu entscheiden. Wir gehen dabei von folgendem Gedanken aus. Wie bekannt und nachher noch bestätigt werden soll, bildet das Ag-Ion mit Ammoniak, den Aminen, Pyridin usw. Komplexe von der Zusammensetzung $Ag(NH_3)_2$, $Ag(C_5H_5N)_2$ usw. Mehr als 2 Moleküle werden nicht gebunden, selbst bei grossem Überschuss. Man kann daher schliessen, dass durch die 2 Moleküle NH_3 alle Partialvalenzen gesättigt sind, und das $Ag(NH_3)_2$ auch nicht mehr imstande ist, Moleküle des Lösungsmittels anzulagern. Gründe, welche zugunsten dieser Auffassung sprechen, werden im folgenden mitgeteilt. Es wird nun die Wanderungsgeschwindigkeit dieser Komplexionen bestimmt. Mit steigendem Volumen des sich anlagernden Moleküls (z. B. C_5H_5N im Vergleich zu NH_3) nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit ab. Kann man nun die Geschwindigkeit des Ag-Ions einschliessen zwischen die von zwei Komplexionen derart, dass die Geschwindigkeit des ersteren zwischen den Geschwindigkeiten zweier verschiedener Komplexionen liegt, so muss die Anzahl der von dem Ag-Ion gebundenen Moleküle des Lösungsmittels so gross sein, dass das Volumen des $Ag(H_2O)_n$ -Ions in der Mitte liegt. Hieraus ergibt sich angenähert die Anzahl der angelagerten Moleküle des Lösungsmittels.

2. Die Konstitution des Silberammoniakions und der analogen komplexen Ionen.

A. Reychler[1]) fand die Molekulardepressionen für

$AgNO_3$	32·5
$AgNO_3 + 2NH_3$ . . .	32·9
$AgNO_3 + 3NH_3$ . . .	52·5.

[1]) A. Reychler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, I, 557. 1895. Bull. Soc. chim. Belg. 28, 222. 1914.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass 2 Moleküle NH_3 fest gebunden sind, während ein drittes als freies NH_3 in der Lösung vorhanden ist und infolgedessen eine Erhöhung der Molekulardepression hervorruft. Aus der gleichen Molekulardepression für die reine $AgNO_3$-Lösung und für die Lösung $AgNO_3 + 2NH_3$ folgt ferner, dass der Dissoziationsgrad sich durch Zusatz von $2NH_3$ nicht wesentlich geändert hat. Da bei der Elektrolyse NH_3, C_5H_5N usw. zur Kathode wandern, sind sie an das Ag-Ion gebunden. Tatsächlich scheiden sich am Schluss der Elektrolyse Kristalle von $AgNO_3 + 2C_5H_5N$ an der Kathode ab.

In Methylalkohol liegen die Verhältnisse, wie aus der Untersuchung von Herrn DRESSEN[1]) hervorgeht, analog. 2 Moleküle NH_3

Fig. 1.

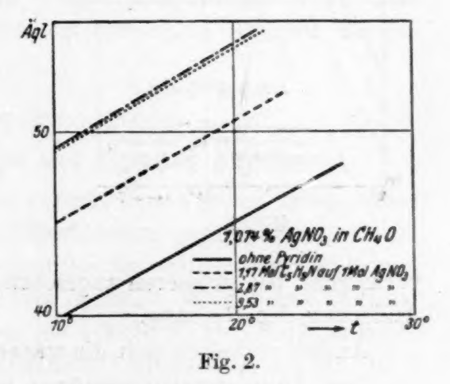


Fig. 2.

bzw. C_5H_5N lagern sich an das Ag-Ion; grössere Zusätze sind ohne Wirkung.

Der Einfluss von NH_3 und C_5H_5N in Wasser unterscheidet sich von der Wirkung dieser Zusätze in Alkohol. Es wird genügen, wenn wir dies durch einige Kurven, welche das Äquivalentleitvermögen darstellen, erhärten (vgl. Fig. 1—4).

[1]) TH. DRESSEN, Diss. Münster 1929. Noch nicht gedruckt.

Bei anderen Konzentrationen von $AgNO_3$ sind die Kurven ähnlich, nur nimmt die Zunahme durch NH_3 bzw. C_5H_5N mit der Verdünnung etwas ab.

Man erkennt aus den Kurven (Fig. 1 und 2), dass das Äquivalentleitvermögen in CH_4O durch NH_3 und C_5H_5N steigt. Mehr als 2 Moleküle haben nur einen ganz geringen Einfluss. Dies beweist, dass sich 2 Moleküle anlagern. Die geringen Änderungen des Äquivalentleitvermögens bei grösseren zugesetzten Mengen erklären sich aus der Änderung der Reibung.

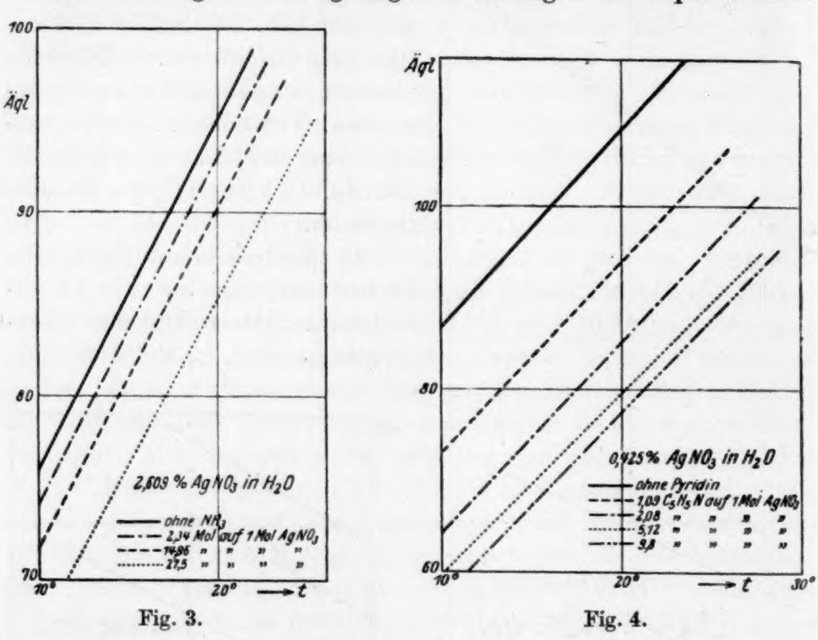


Fig. 3. Fig. 4.

Anders verhalten sich die wässerigen Lösungen (vgl. Fig. 3 und 4).

Das Äquivalentleitvermögen in H_2O nimmt mit Zunahme des Pyridins ab. Da sich nur $2\,C_5H_5N$ anlagern, so kann die Abnahme bei grösseren Zusätzen nicht erklärt werden dadurch, dass sich mehr als 2 Moleküle anlagern. Wir haben es vielmehr mit einem Gleichgewicht zwischen $Ag(H_2O)_n$ und $Ag(C_5H_5N)_2$ zu tun. Je grösser die Konzentration des Pyridins ist, um so mehr verschiebt sich das Gleichgewicht nach $Ag(C_5H_5N)_2$, und da dieses eine kleinere Wanderungsgeschwindigkeit besitzt (siehe später), so nimmt das Äquivalentleitvermögen ab.

Dies wird bestätigt durch die Messungen in wässerigen Lösungen mit NH_3, welche folgendes ergaben:

1. In konzentrierten Lösungen wird das Äquivalentleitvermögen durch NH_3 herabgesetzt, und zwar im allgemeinen um so stärker, je grösser der Gehalt an NH_3 ist.

2. In einer $^1/_{40}$ norm. Lösung ändert der Zusatz von $2NH_3$ das Äquivalentleitvermögen nicht; grössere Zusätze vergrösseren das Äquivalentleitvermögen.

3. In noch verdünnteren Lösungen nimmt das Äquivalentleitvermögen nach Zusatz von NH_3 stets zu.

Wir haben es hier wiederum mit einem Gleichgewicht

$$Ag(NH_3)_2 \rightleftarrows Ag(H_2O)_n$$

zu tun. Da $Ag(NH_3)_2$ schwerer beweglich ist als $Ag(H_2O)_n$ (siehe später), so nimmt die Leitfähigkeit ab, und zwar um so mehr, je grösser der Gehalt an NH_3 ist. In verdünnten Lösungen verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts; da zudem NH_3 eine nicht zu vernachlässigende Eigenleitfähigkeit besitzt, so nimmt das Äquivalentleitvermögen scheinbar zu.

Der Vergleich der Kurven mit Wasser und Alkohol zeigt, dass die komplexen Ionen $Ag(NH_3)_2$ und $Ag(C_5H_5N)_2$ in Alkohol stabiler sind als in Wasser.

Überführungsmessungen.

3. Herstellung der Lösungen und Titration derselben.

Um die Geschwindigkeiten der verschiedenen Ionen miteinander vergleichen zu können, wurde die Überführung gemessen.

Zur Herstellung der Lösungen wurden die reinsten Präparate von Merck oder Kahlbaum verwandt. Das benutzte Wasser war zweimal destilliert, seine Leitfähigkeit betrug $\varkappa = 4{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$. Der Methylalkohol wurde nach dem Verfahren von Bjerrum[1]) entwässert, $\varkappa = 4{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$. Der Gehalt der Lösungen an Silbernitrat wurde durch Titration nach der Volhardschen Methode mit Rhodanammonium und Ferrisulfat als Indicator bestimmt. Da sich diese Methode für die verdünnteren Lösungen als weniger exakt erwies, wurde der Gehalt dieser Lösungen durch Fällen des Ag als $AgCl$ ermittelt. Um in die $Ag(NO_3)$-Lösung die gewünschte Menge NH_3 zuzuführen, wurde gasförmiges, gut getrocknetes Gas eingeleitet; in dem Augenblick, wo der Niederschlag

1) N. Bjerrum, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 894. 1925.

wieder gelöst war, wurde die NH_3-Zufuhr abgestellt. Der NH_3-Gehalt wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. HNO_3 mit Methylorange als Indicator ermittelt. Jede Titration wurde zwei- bis dreimal durchgeführt, die Übereinstimmung war stets 1 bis 2 mg auf 100 g Lösung. Das Pyridin wurde behufs Entwässerung mehrere Male über reinem KOH destilliert. Die Pyridinzusätze wurden in genau abgewogenen Mengen zugegeben. Die durch die minimalen Zusätze von NH_3 bzw. C_5H_5N hervorgerufene Änderung der Konzentration des $AgNO_3$ wurde der Geringfügigkeit wegen vernachlässigt. Die Flaschen, welche die Lösungen enthielten, und ebenso die Überführungsapparate wurden vor Licht geschützt. Für jede Konzentration wurde die Lösung stets neu angesetzt, um Fehlerquellen infolge Verdunstens und Wasseranziehung möglichst herabzusetzen. Dass auch bei der Anstellung der Überführungsversuche auf diese Fehlerquellen geachtet wurde, bedarf kaum der Erwähnung.

4. Die Apparatur.

Zur Ausführung der Versuche über die Überführungszahlen wurde der von Herrn Birkenstock[1]) beschriebene Apparat benutzt. In unserem Falle war es nicht möglich, die Überführungszahlen durch Konzentrationsänderungen an der Anode zu bestimmen, da die Lösung stets etwas dunkel wurde. Die Konzentrationsänderungen wurden deshalb nur an der Kathode bestimmt, und konnte der Apparat infolgedessen etwas vereinfacht werden. Als Elektroden wurde reinstes Ag verwendet, das als Anode eine durchlöcherte Platte und als Kathode eine Spirale bildete. Das von Birkenstock benutzte Glastellerchen an der Kathode brauchte nicht angebracht zu werden, denn das Silber schied sich stets fest und dicht ab. Eine weitere Abänderung gegenüber Birkenstock bestand darin, dass das Kathodengefäss von dem übrigen Apparat durch einen Glasstab getrennt werden konnte, der am Ende konisch angeschliffen war und genau in den Schliff passte, der im unteren Teil des Zuleitungsrohrs zum Kathodenraum eingeschliffen war. Die Flüssigkeit um die Kathode konnte dann leicht durch Umkippen des Apparats in einen Kolben gebracht und dort analysiert werden. Ein Filtrieren der Lösungen, wie es bei Verwendung von Anodenlösungen häufig nötig war, brauchte niemals ausgeführt zu werden, da sie stets klar waren.

---

1) W. Birkenstock, Z. physikal. Chem. (A) 138, 432. 1928.

Die Überführungsgefässe wurden in einen Stromkreis von 80 bis 150 Volt für wässerige Lösungen, von 300 bis 440 Volt für alkoholische Lösungen mit einem Milliamperemeter, zwei Silbervoltametern und verschiedenen Widerständen geschaltet.

5. Fehler der Methode.

In allen Versuchen musste die Stromstärke sehr klein gewählt werden, da sonst das Silber Dendriten bildete, die in die Lösung hineinwuchsen oder sich nur lose ansetzten, wobei es leicht abfiel und Strömungen veranlasste. In beiden Fällen waren die Messungen wertlos. Bei den kleinen Stromdichten musste die Elektrolyse verhältnismässig lange durchgeführt werden — sie betrug stets über 10 Stunden. Diese lange Dauer verursacht Diffusion, welche die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt. Gross können die hierdurch hervorgerufenen Fehler aber nicht sein, da die Verbindung des Kathodengefässes mit dem übrigen Apparat ein enges Glasrohr bildete, welches die Diffusion sehr erschwerte. Eine Änderung der Mittellösung wurde nie beobachtet.

Konvektionsströmungen infolge von Temperaturschwankungen wurden nach Möglichkeit vermieden dadurch, dass die Apparate sich in einem Zimmer mit konstanter Temperatur befanden; die grössten Temperaturdifferenzen während eines Versuchs betrugen 1°.

Fehler treten bei den alkoholischen Lösungen auf dadurch, dass der Alkohol bei der Herstellung der Lösungen und Überführen derselben von einem Gefäss in ein anderes Wasser anzieht.

6. Wässerige Lösungen.

Die folgenden Tabellen geben die Messungen in wässerigen Lösungen wieder. Die Überführungszahl des *Ag*-Ions ohne NH_3- bzw. Pyridinzusätze betrug bei den gewählten Konzentrationen 0·47[1]).

7. Methylalkoholische Lösungen.

Bei der Messung der Überführungszahl des *Ag*-Ions in Methylalkohol traten unerwartete Schwierigkeiten auf, die erst nach vielen vergeblichen Versuchen überwunden wurden; das *Ag* schied sich nämlich stets in grossen Dendriten ab. Um dies zu vermeiden, wurde die Kathode stark vergrössert und die Stromdichte herabgesetzt. Da nach Jones und Rouiller[2]) Stromschwankungen fördernd auf die

---

[1]) Vgl. P. Walden, loc. cit., S. 239. [2]) Jones und Rouiller, J. Amer. Chem. Soc. 36, 470. 1906.

Tabelle 1. $AgNO_3$ in Wasser nach Zusatz von 2 Molekülen NH_3.

Strom-stärke in Milli-amp	Dauer des Ver-suches in Stunden	Tem-peratur in Grad	100 g Lösungs-mittel führten vor der Elektrolyse in Gramm Silber	Die Kathodenlösung nach der Elektrolyse			Das Kathoden-lösungsmittel führte vor der Elektrolyse in Gramm *Ag*	Über-geführte Menge des Kations in Gramm *Ag*	Im Volta-meter ab-geschiedene Gramm *Ag*	Über-führungs-zahl des Kations
				Gewicht der Kathoden-lösung in Gramm	Gehalt an Silber in Gramm	Menge des enthaltenen Lösungs-mittels in Gramm				
5·8	15	15	1·1672	104·243	0·9975	102·289	1·1940	0·0533	0·3498	0·438
5·8	15	15	1·1672	88·373	0·8190	86·758	1·0126	0·0530	0·3498	0·146
5·8	15	15	1·1672	128·213	1·2740	125·735	1·4675	0·0530	0·3498	0·445
5·8	$17^3/_4$	15·5	0·9598	110·248	0·8981	108·587	1·0423	0·0409	0·3651	0·440
5·8	$17^3/_4$	15·5	0·9598	114·617	0·8803	112·877	1·0834	0·0406	0·3651	0·443
5·8	$17^3/_4$	15·5	0·9598	118·847	0·9187	117·023	1·1232	0·0419	0·3651	0·439
5·3	$16^1/_2$	15	0·8352	123·15	0·8211	121·494	1·0212	0·0530	0·3513	0·440
5·8	$14^1/_2$	15	0·6315	94·08	0·4010	91·346	0·5893	0·1495	0·3378	0·442
5·8	$14^1/_2$	15	0·6315	82·48	0·3370	81·858	0·5281	0·1467	0·3378	0·438

Tabelle 2. $AgNO_3$ in Wasser nach Zusatz von 2 Molekülen Pyridin.

Strom-stärke in Milli-amp.	Dauer des Ver-suches in Stunden	Tem-peratur in Grad	100 g Lösungs-mittel führten vor der Elektrolyse in Gramm *Ag*	Kathodenlösung nach der Elektrolyse		Das Kathoden-lösungsmittel führte vor der Elektrolyse in Gramm Silber	Überführte Menge des Kations in Gramm Silber	Im Volta-meter ab-geschiedene Gramm *Ag*	Über-führungs-zahl des Kations
				Gewicht der Kathodenlösung in Gramm	Gehalt an Silber in Gramm				
7·5	11	14	1·1132	127·21	1·1321	1·3735	0·0936	0·335	0·278
7·5	11	14	1·1132	98·42	0·8206	1·0624	0·0932	0·335	0·278
7·5	11	14	1·1132	126·32	1·1196	1·3629	0·0917	0·335	0·278
7·5	$12^3/_4$	15·5	0·8676	123·12	0·7777	1·0430	0·1077	0·363	0·286
7·5	$12^3/_4$	15·5	0·8676	130·01	0·8386	1·1005	0·1021	0·363	0·288
7·3	$12^1/_2$	18·5	0·7824	121·13	0·6592	0·9056	0·1346	0·381	0·357
7·3	$12^1/_2$	18·5	0·7824	102·83	0·5206	0·7696	0·1320	0·381	0·350
7·3	$12^1/_2$	18·5	0·7824	117·59	0·6443	0·8869	0·1374	0·381	0·356

Tabelle 3. $AgNO_3$ in Methylalkohol.

Stromstärke in Milliamp.	Dauer des Versuches in Stunden	Temperatur in Grad	100 g Lösungsmittel führten vor der Elektrolyse in Gramm *Ag*	Kathodenlösung nach d. Elektrolyse: Gewicht der Kathodenlösung in Gramm	Kathodenlösung nach d. Elektrolyse: Gehalt an Silber in Gramm	Das Kathodenlösungsmittel führte vor der Elektrolyse in Gramm *Ag*	Überführte Menge des Kations in Gramm *Ag*	Im Voltameter abgeschiedene Gramm *Ag*	Überführungszahl des Kations
5·9	13	16·5	1·0649	86·09	0·7429	0·9043	0·1511	0·3125	0·48
5·9	13	16·5	1·0649	65·23	0·5347	0·6856	0·1616	0·3125	0·50
2·5	10½	17	0·8564	59·94	0·4660	0·5073	0·0536	0·1138	0·50
2·5	10½	17	0·8564	53·21	0·3969	0·4503	0·0604	0·1138	0·52
				Anodenlösung nach der Elektrolyse		Anodenlsgsm. v. d. E.	Überf. Menge d. Anions		
2·5	10½	17	0·8564	63·63	0·9327	0·7973	0·0529	0·1138	0·52
2·5	10½	17	0·8564	53·13	0·5007	0·4482	0·0525	0·1138	0·52

Dendritenbildung wirken sollen, wurde die Elektrolyse durch eine besondere Batterie, die für keine anderen Arbeiten benutzt wurde, durchgeführt. Nach diesen Massnahmen blieb die Kathodenlösung klar und enthielt kein von der Kathode herabgefallenes Silber.

Die Überführung von $AgNO_3$ in reinem Methylalkohol ist schon oft untersucht worden, aber die Resultate weichen sehr voneinander ab. So fanden:

Carrara [1])

$v = 107 \quad n_{Ag} = 0{\cdot}51 \quad 25°$

$v = 152 \quad n_{Ag} = 0{\cdot}53$

Isgarischew [2])

$v = 150 \quad n_{Ag} = 0{\cdot}51$ bis $0{\cdot}53$

Dempwolff [3])

$v = 107 \quad n_{Ag} = 0{\cdot}51 \quad 25°$

$v = 5{\cdot}5 \quad n_{Ag} = 0{\cdot}53$

Jones und Bassett [4])

$v = 10 \quad n_{Ag} = 0{\cdot}41 \quad 0°$

Jones und Rouiller [5])

$v = 10 \quad n_{Ag} = 0{\cdot}42 \quad 25°$

Unser Mittelwert 0·50 kommt den ersten Zahlen nahe.

---

[1]) Carrara, Gazz. chim. Ital. **33**, I, 241. 1903. [2]) Isgarischew, Z. Elektrochem. **18**, 570. 1912. [3]) Dempwolff, Z. Elektrochem. **11**, 125. 1905. [4]) Jones und Bassett, J. Amer. Chem. Soc. **32**, 440. 1904. [5]) Jones und Rouiller, J. Amer. Chem. Soc. **36**, 470. 1906.

Tabelle 4.

AgNO₃ in Methylalkohol nach Zusatz von 2 Molekülen NH_3.

Stromstärke in Milliamp.	Dauer des Versuches in Stunden	Temperatur in Grad	100 g Lösungsmittel führten vor der Elektrolyse in Gramm *Ag*	Kathodenlösung nach d. Elektrolyse: Gewicht der Kathodenlösung in Gramm	Kathodenlösung nach d. Elektrolyse: Gehalt an Silber in Gramm	Das Kathodenlösungsmittel führte vor der Elektrolyse in Gramm *Ag*	Überführte Menge des Kations in Gramm *Ag*	Im Voltameter abgeschiedene Gramm *Ag*	Überführungszahl des Kations
6·9	10 1/2	17	0·8056	78·54	0·5003	0·6241	0·1672	0·2910	0·57
6·9	11	19	0·6430	66·34	0·3680	0·5024	0·1682	0·3026	0·55
6·9	11	19	0·6430	80·84	0·2789	0·4225	0·1592	0·3026	0·52
6·1	11	18·5	0·4555	70·45	0·1634	0·3079	0·1486	0·3042	0·46
6·1	11	18·5	0·4555	69·71	0·1528	0·3122	0·1425	0·3042	0·48

Tabelle 5.

$AgNO_3$ in Methylalkohol nach Zusatz von 2 Molekülen Pyridin.

Stromstärke in Milliamp.	Dauer des Versuches in Stunden	Temperatur in Grad	100 g Lösungsmittel führten vor der Elektrolyse in Gramm *Ag*	Kathodenlösung nach d. Elektrolyse: Gewicht der Kathodenlösung in Gramm	Kathodenlösung nach d. Elektrolyse: Gehalt an Silber in Gramm	Das Kathodenlösungsmittel führte vor der Elektrolyse in Gramm *Ag*	Überführte Menge des Kations in Gramm *Ag*	Im Voltameter abgeschiedene Gramm *Ag*	Überführungszahl des Kations
5·8	13	22	0·9063	57·36	0·3257	0·5064	0·1675	0·3382	0·46
5·7	13	17	0·7541	81·03	0·4452	0·5977	0·1305	0·2825	0·46
5·7	13	17	0·7541	84·35	0·4740	0·6266	0·1305	0·2825	0·46
5·2	13 1/4	17	0·6357	91·76	0·4240	0·5704	0·1535	0.3015	0·50
5·2	13 1/4	17	0·6357	75·11	0·3154	0·4687	0·1482	0·3015	0·49

8. Erklärung der Resultate.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen in Wasser haben wir den Schluss gezogen, dass die komplexen Ionen $Ag(NH_3)_2$ und $Ag(C_5H_5N)_2$ nicht sehr stabil sind. Dasselbe Resultat zeigt Tabelle 2; die Überführungszahl des Silbers in einer wässerigen Pyridinlösung ändert sich stark mit der Verdünnung (von 0·278 bis 0·356) und nähert sich dem Wert in reinem Wasser ohne Zusatz. Bei der NH_3-haltigen Lösung tritt das nicht so stark zutage, weil die Wanderungsgeschwindigkeit des $Ag(NH_3)_2$ sich nicht sehr unterscheidet von der des *Ag* in reinem Wasser.

Aus der Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit beim Ersatz von NH_3 durch C_5H_5N folgt, dass jedenfalls nicht viele H_2O-Moleküle an dem Komplexion haften können. Aus der Tatsache, dass die Leit-

fähigkeit nach Zusatz von $2NH_3$ bzw. $2C_5H_5N$ in Alkohol sich nicht mehr ändert, selbst wenn der Überschuss an diesen Stoffen sehr gross ist (Fig. 1 und 2), folgt weiter, dass sich nur $2NH_3$ bzw. $2C_5H_5N$ an das Ag-Ion anlagern. Dasselbe folgt aus den Molekulardepressionen für Wasser (vgl. S. 332). Die Konstitution dieser Ionen muss also sein entweder $Ag(NH_3)_2$ oder $Ag(NH_3)_2 \cdot (H_2O)_n$ bzw. $Ag(NH_3)_2 \cdot (CH_4O)_n$ und ähnlich bei dem Silberpyridinion, wo n nach dem vorhergehenden keine grosse Zahl sein kann. NH_3 zersetzt selbst bei grossem Überschuss das $Ag(NH_3)_2 \cdot (H_2O)_n$ bzw. $Ag(NH_3)_2 \cdot (CH_4O)_n$ nicht. Daraus müsste man folgern, dass das H_2O ausserordentlich fest an das Komplexion gebunden ist. Wäre dies der Fall, so dürfte das Komplexion sich nicht dissoziieren. Da aber ein Zerfall und die Bildung des freien Ions aus den in der Einleitung mitgeteilten Gründen stattfindet, so folgt, dass kein H_2O bzw. CH_4O sich an das $Ag(NH_3)_2$-Ion anlagert. Die Partialvalenzen des Ag-Ions sind durch $2NH_3$ gesättigt, so dass es auch nicht mehr Moleküle des Lösungsmittels zu binden vermag.

Die Wanderungsgeschwindigkeit von $Ag(NH_3)_2$ ist ein wenig kleiner als die des Silberions. Nach Grimm[1]) ist das Volumen von NH_3 grösser als das von H_2O

$$NH_3 : H_2O = 0{\cdot}94 : 0{\cdot}85.$$

Nehmen wir an, dass sich $1H_2O$ an das Ag-Ion anlagert, so würde das Volumen von $Ag(H_2O)$ sehr viel kleiner sein, als das von $Ag(NH_3)_2$, und damit die Wanderungsgeschwindigkeit des ersteren viel grösser als die des $Ag(NH_3)_2$. Tatsächlich ist sie nur wenig grösser. Lagern sich dagegen $2H_2O$ an, so würde das Volumen von $Ag(H_2O)_2$ nur etwas kleiner sein, als das von $Ag(NH_3)_2$ und ebenso umgekehrt die Wanderungsgeschwindigkeit. Da dies letztere der Fall ist, so schliessen wir, dass 2 Moleküle Wasser sich an das Ag-Ion anlagern.

Ersetzen wir NH_3 durch C_5H_5N, so wird das Volumen von $Ag(C_5H_5N)_2$ sehr viel grösser, die Wanderungsgeschwindigkeit dieses Ions muss also sehr viel kleiner sein, als die des $Ag(H_2O)_2$, was auch tatsächlich der Fall ist.

In Alkohol liegen die Verhältnisse analog. Ist an das Ag-Ion kein Alkoholmolekül gebunden, so müsste nach Zusatz von NH_3 die Wanderungsgeschwindigkeit abnehmen; tatsächlich ist sie aber grösser. Haftet nur $1CH_4O$ an das Ag-Ion, so müsste, da die beiden NH_3-Moleküle wohl ein grösseres Volumen als 1 Molekül CH_4O haben, die

---

[1]) Grimm, Z. Elektrochem. 31, 474. 1925.

Wanderungsgeschwindigkeit bei Zugabe von NH_3 kleiner werden. Tatsächlich wird sie aber grösser. Daraus ergibt sich, dass die Zahl der gebundenen CH_4O sicher grösser als Eins ist. Da bei Zugabe von C_5H_5N die Wanderungsgeschwindigkeit abnimmt, so muss das Volumen von $Ag(CH_4O)_n < Ag(C_5H_5N)_2$ sein; die wahrscheinlichste Zahl für n ist wieder 2.

Mit der Verdünnung zerfallen diese komplexen Ionen. Wir haben es also in einer wässerigen Lösung nach Zusatz von NH_3 mit einem Gleichgewicht zu tun zwischen $Ag(NH_3)_2$, $Ag(NH_3)(H_2O)$, $Ag(H_2O)_2$, $Ag(H_2O)$ und Ag und analog in Alkohol. In reinem Wasser befinden sich daher die Ionen $Ag(H_2O)_2$, $Ag(H_2O)$ und Ag.

Schluss.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis: An das Ag-Ion lagern sich 2 Moleküle H_2O bzw. CH_4O an. Ausser diesen befinden sich in der Lösung noch das Ion $Ag(H_2O)$ und das freie Ag-Ion.

Wir betrachten diese Arbeit als eine orientierende. Versuche sind im Gange, um die hier entwickelten Anschauungen näher zu prüfen.

Resultate.

1. Da der Strom bei der kleinsten EMK durch eine $AgNO_3$-Lösung hindurchgeht, befinden sich in derselben freie, d. h. nicht an Moleküle des Lösungsmittels gebundene Ionen.

2. Aus den Molekulardepressionen und Leitfähigkeitsmessungen wird geschlossen, dass sich nach Zusatz von NH_3 bzw. C_5H_5N komplexe Ionen $Ag(NH_3)_2$ bzw. $Ag(C_5H_5N)_2$ bilden. Diese sind in Alkohol stabiler als in Wasser.

3. Es wird wahrscheinlich gemacht, dass diese Ionen keine Moleküle des Lösungsmittels gebunden enthalten.

4. Aus der Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit bei Zugabe von NH_3 bzw. C_5H_5N im Vergleich zu der des Ag-Ions wird geschlossen, dass sich 2 Moleküle des Lösungsmittels an das Ag-Ion anlagern.

5. In der wässerigen Lösung haben wir es mit einem Gleichgewicht zwischen den Ionen $Ag(H_2O)_2$, $Ag(H_2O)$ und Ag zu tun und analog in den alkoholischen Lösungen.

Münster i. W., März 1929.

Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums.

Von

W. J. Müller und K. Konopicky.

(Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 21 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 3. 29.)

1. Überblick über bisherige Anschauungen und Problemstellung. 2. Zeitgesetz des Stromabfalls. 3. Natur der an einer Aluminiumanode entwickelten Gase. 4. Direkte Bestimmung von Widerstand und Kapazität einer arbeitenden Aluminiumanode mit Hilfe der Glimmlampe. 5. Untersuchungen über Kapazität und Widerstand einer vorformierten Aluminiumanode im stromlosen Zustand mit Hilfe der Elektronenröhre. 6. Verhalten einer formierten Aluminiumanode bei anodischer und kathodischer Polarisation. 7. Anodisches Verhalten der kathodisch polarisierten vorformierten Elektrode· 8. Über den Stromdurchgang der formierten Aluminiumelektrode und die Funkenspannung von Sperrelektroden.

Die Eigenschaft des Aluminiums, in verschiedenen Elektrolyten bei anodischer Beladung eine Sperrschicht zu bilden, ist schon seit Buff)[1] aus dem Jahre 1857 bekannt und weiterhin vielfach bearbeitet worden, doch verdanken wir die heute gültigen Anschauungen über die Erscheinung den grundlegenden Untersuchungen von Güntherschulze[2]), welcher sich in der theoretischen Deutung der Theorie von Guthe[3]) anschloss. Nach dieser Theorie wird durch eine Sauerstoffschicht ein Dielektrikum an der Anode ausgebildet, welches in der primär entstandenen Aluminiumhydroxydschicht eingelagert ist und den Durchgang des Stromes in anodischer Richtung sperrt. Die Durchlässigkeit in kathodischer Richtung wird dadurch erklärt, dass bei kathodischer Beladung der Sauerstoff sofort verbraucht wird und dadurch die Sperrwirkung aufhört.

Als einen wichtigen Beweispunkt für seine Theorie gibt Güntherschulze die Versuche zur Bestimmung der Kapazität der formierten Aluminiumelektrode an. Die formierte und vorsichtig getrocknete

---

1) Buff, Liebigs Ann. **102**, 269. 1857. 2) Güntherschulze, Ann. Phys. (4) **21**, 929. 1906. **22**, 543. 1907. **23**, 226. 1907. **24**, 43. 1907. **25**, 775. 1908. **26**, 372. 1908. **28**, 787. 1909. **34**, 657. 1911. **41**, 593. 1913. **44**, 1106. 1914. Z. Elektrochem. **20**, 289, 307, 592. 1914. **18**, 326. 1912. **14**, 333. 1908. 3) Guthe, Physical Review **15**, 327. 1902.

Elektrode wurde in Quecksilber eingetaucht und die Kapazität des gebildeten Kondensators gemessen. Unter der Annahme einer Dielektrizitätskonstante = 1 ergab sich die Schichtdicke in der Grössenordnung einiger $\mu\mu$. Diese Dicke ist abhängig von der angelegten Spannung, hingegen nicht von der Natur des Elektrolyten. Auf einen Widerspruch der Theorie machte FITCH[1]) 1917 aufmerksam. Nach GÜNTHERSCHULZE nähert sich die Dicke der sperrenden Sauerstoffschicht bei konstanter Spannung bis an Grenzwerte, die für das angelegte Potential charakteristisch sind. FITCH fand aber, dass die Stromdichte auch nach dieser Zeit noch abnahm. Dieser Forscher versucht eine Theorie eines doppelten Dielektrikums zu geben. Er nimmt an, dass sich dicht an der Elektrode eine dielektrische Schicht von Sauerstoff bildet und dieser vorgelagert eine zweite von Aluminiumhydroxyd, welche ständig weiter wächst und dadurch den Widerstand erhöht und die Stromstärke herabsetzt. Die auf Grund dieser Theorie von FITCH angestellten Berechnungen hatten keine bestimmten Resultate.

Einen wesentlichen Fortschritt bringt die Arbeit von MESERVE[2]), welcher fand, dass das Quadrat der Stromstärke umgekehrt proportional der verflossenen Zeit war, welche Beziehung jedoch erst etwa 300 Sekunden nach Stromschluss einsetzt. Durch Einführen des OHMschen Gesetzes und Umformen des Ausdrucks erhält MESERVE eine Gleichung, welche aussagt, dass der Widerstand proportional der durchgegangenen Strommenge steigt. Auf Grund der Gültigkeit dieser Gleichung kommt der Verfasser zu dem Schluss, dass nach der erwähnten Zeit von 300 Sekunden der Widerstand in einem Stromkreis, in welchem Aluminium die Anode bildet, in erster Linie dem OHMschen Widerstand des Niederschlags zuzuschreiben ist. MESERVE ist der Ansicht, dass anfangs eine Sauerstoffschicht, aber dass nach längeren Zeiten die Deckschicht widerstandsbildend ist.

Die relativ einfache Theorie von GÜNTHERSCHULZE, wonach die Sperrwirkung durch die dielektrische Wirkung einer Sauerstoffschicht bewirkt wird, erscheint nach den Feststellungen der beiden letztgenannten Autoren aus folgenden Gründen nicht mehr ganz stichhaltig zu sein: Das von beiden Autoren mit Sicherheit festgestellte weitere Wachstum der Oxydschicht mit der Zeit beweist, dass der Entladungsvorgang am Aluminium nach Bildung der Deckschicht zum mindesten

[1]) FITCH, Physical Review **9**, 15. 1917. [2]) MESERVE, Physical Review **30**, 215. 1927.

nicht lediglich in einer Sauerstoffentwicklung bestehen kann, sondern dabei auch Aluminium andauernd in Lösung gehen muss. Nach den Feststellungen des einen von uns[1]) in zahlreichen Arbeiten ist durch ein solches dauerndes Inlösunggehen die „Bedeckungspassivität“ charakterisiert, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass bei scheinbar erhöhtem Potential das Metall mit seiner niedrigsten oder normalen Wertigkeit in Lösung geht. *Hierbei ist aber in allen beobachteten Fällen (z. B. Kupfer in Kupfersulfat, Blei in Schwefelsäure und andere) trotz der hohen effektiven Stromdichte keine Sauerstoffentwicklung zu bemerken.* Damit diese an der Metallelektrode auftritt, muss nach diesen Untersuchungen ausser der hohen Stromdichte noch die Umwandlung des aktiven Metalls in passives durch eine Verschiebung der Elektronenkonfiguration hinzukommen, welche aber dann das weitere Inlösunggehen des Metalls ausschliesst oder wenigstens auf einen verschwindenden Stromanteil herabdrückt.

Von der Beantwortung zweier Fragen konnte ein Aufschluss über die Vorgänge an der sperrenden Aluminiumanode erwartet werden. Ist das Gas, das sich in geringen Mengen anodisch entwickelt, nur reiner Sauerstoff, wie es in den meisten einschlägigen Arbeiten angenommen wird?

Und wie verhalten sich zweitens Kapazität und Widerstand der Aluminiumanode während des Stromdurchgangs?

Über den Widerstand orientieren die Versuche von Fitch und Meserve. Die Kapazität wurde bisher nur von Güntherschulze an herausgenommenen und getrockneten Elektroden untersucht, was über das Verhalten während des Stromdurchgangs bei der Veränderlichkeit derartiger Deckschichten nur sehr angenähert Auskunft geben kann. Die Schwierigkeit jeder Messung liegt in der exorbitanten Grösse des Kondensators, dessen Wechselstromwiderstand nur einen geringfügigen Zusatz zum Gleichstromwiderstand des Elektrolyten vorstellt, so dass jede geringfügigste Änderung der Leitfähigkeit der Elektrolyten die Werte für die Kapazität um ein Vielfaches ändert.

Es ist jedoch ein Weg zur gleichzeitigen Bestimmung der verschiedenen Grössen dadurch gegeben, dass man die Entladung des Kondensators studiert.

[1]) W. J. Müller, Z. Elektrochem. **30**, 401. 1924. **33**, 401. 1927. **34**, 571. 1928. Monatsh. Chem. **48**, 559. 1927. W. J. Müller-Konopicky, Monatsh. Chem. **48**, 711. 1927.

Für die Bestimmung der Entladungserscheinungen bieten sich mehrere Wege: Bei geringen Spannungen verbindet man den einen Beleg des Kondensators mit dem Gitter einer Elektronenröhre, deren Anodenstrom und Vorspannung so eingestellt wird, dass zu keiner Zeit des Entladungsvorgangs ein die Erscheinungen verschleiernder Gitterstrom auftritt.

Bei höheren Spannungen bietet eine Schaltung mit Hilfe einer Glimmlampe grosse Vorteile; sie gestattet, Kapazität und parallel geschalteten Widerstand bei Stromdurchgang durch Bestimmen der auftretenden Frequenzen zu messen, während Kapazität und vorgeschalteter Widerstand in dieser Messordnung keine Schwingungen ergeben. Aus derartigen Messungen lässt sich ein Urteil bilden, ob die erweiternde Annahme von Fitch, dass Kapazität und Widerstand an der Aluminiumzelle für den Strom in Serie liegen, wie dies die Sauerstofftheorie erfordert, zu Recht besteht oder nicht. Die nachstehend geschilderten Versuche gliedern sich also in fünf Gruppen:

1. Untersuchungen über das Zeitgesetz des Stromabfalls an einer Aluminiumanode.

2. Untersuchungen des Gases, das sich an der Aluminiumanode entwickelt.

3. Untersuchungen über Widerstand und Kapazität einer arbeitenden Aluminiumanode mit Hilfe der Glimmlampe.

4. Untersuchungen über Kapazität und Widerstand einer formierten Aluminiumanode im stromlosen Zustand mit Hilfe der Elektronenröhre.

5. Untersuchungen über kathodische und anodische Polarisation an einer vorformierten Elektrode.

Aus diesen experimentellen Grundlagen sollen Folgerungen für die Theorie der Sperrelektroden gezogen werden.

Versuche.

1. Über das Zeitgesetz des Stromabfalls an der Aluminiumanode.

In unserer Arbeit[1] „Eine Theorie der Polarisation bei anodischer Bedeckung und Passivierung von Metallen“ haben wir für den Abfall der Stromstärke bei Bedeckung einer Anode die Formel

$$t = C + A\left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i}\right] \qquad (1)$$

[1] W. J. Müller-Konopicky, Monatsh. Chem. 48, 711. 1927.

abgeleitet. In der Diskussion[1]) haben wir gezeigt, dass der Einfluss des hyperbolischen Teils der Funktion um so kleiner wird, je geringer die Dicke der sich bildenden Schicht ist, bei sehr kleinen Dicken erfolgt der Abfall längs einer sehr steil verlaufenden logarithmischen Geraden. In diesem Falle kann in der obigen Gleichung (1) das hyperbolische Glied vernachlässigt werden, die Gleichung nimmt die Form

$$t = C - \frac{A\,2 \cdot 3}{i_0} \log i + \frac{A\,2 \cdot 3}{i_0} \log i_0$$

an, weil auch $i_0 - i$ bei dem raschen Abfall sehr schnell praktisch i_0 wird. Die Grösse $\frac{A \cdot 2 \cdot 3}{i_0}$ kann aus der Neigung der einfach logarithmisch aufgetragenen $i \cdot t$-Kurve entnommen werden.

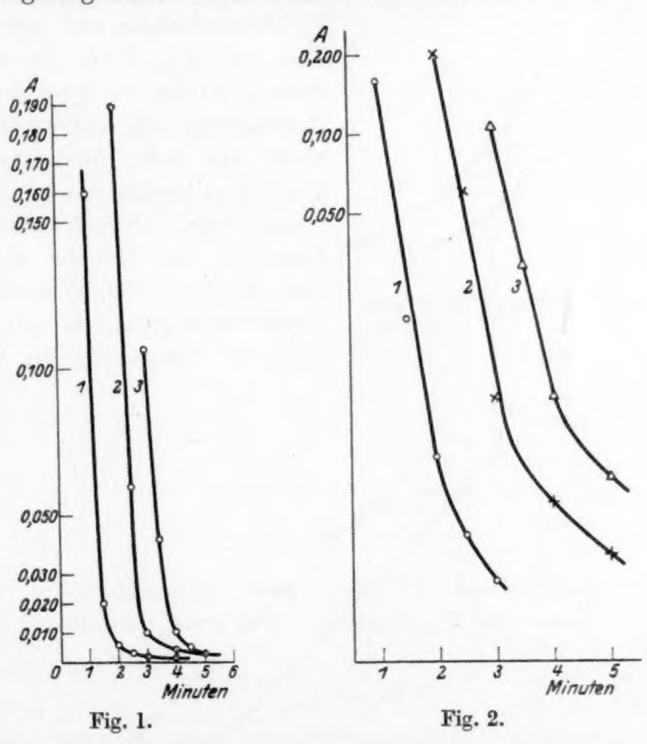


Fig. 1. Fig. 2.

In Fig. 1 sind die Stromabfallkurven in einer verdünnten, etwa $^1/_{10}$ norm. Natriumbicarbonatlösung aufgetragen. Das angelegte Potential betrug 35 Volt. Als Kathode diente ein grösseres Platinblech.

[1]) Loc. cit., S. 718.

Wie man sieht, hängt die anfangs sich einstellende Stromstärke von Zufälligkeiten ab, sie schwankt von 105 bis 200 Milliamp. Im Abfall legen sich die verschiedenen Kurven gut übereinander. In Fig. 2 ist die Kurve logarithmisch aufgetragen; es zeigt sich, dass das einfache logarithmische Gesetz gegen Ende der Kurve nicht mehr gilt. Die Versuche in gesättigter Natriumbicarbonatlösung zeitigten dieselben Ergebnisse (Fig. 3 und 4). Für 2 Volt und Schwefelsäure als Elektrolyt diente eine Oszillographenaufnahme zur Auswertung (Fig. 5). Fig. 6 ist die entsprechende Kurve in logarithmischer Auftragung. Die Kurven gestatten nicht eine volle Auswertung, da C nicht zu bestimmen ist; in neutralen bzw. schwach alkalischen Lösungen ist C sehr klein, in Schwefelsäure (Fig. 5) erscheint C wieder sehr gross, da erst bei genügender Verarmung an Wasser-

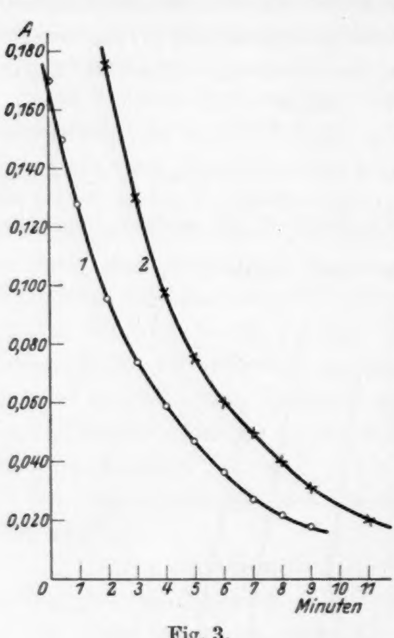


Fig. 3.

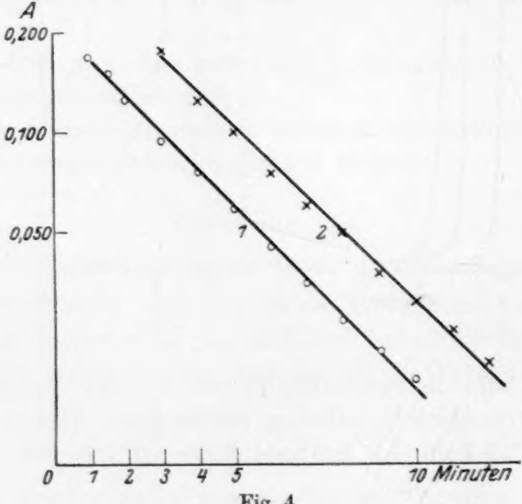


Fig. 4.

stoffionen sich Aluminiumhydroxyd abscheiden kann. Es ist demnach eine Berechnung von der Schichtdicke δ aus den Konstanten der Gleichung nicht möglich. Immerhin lassen sich die gefundenen

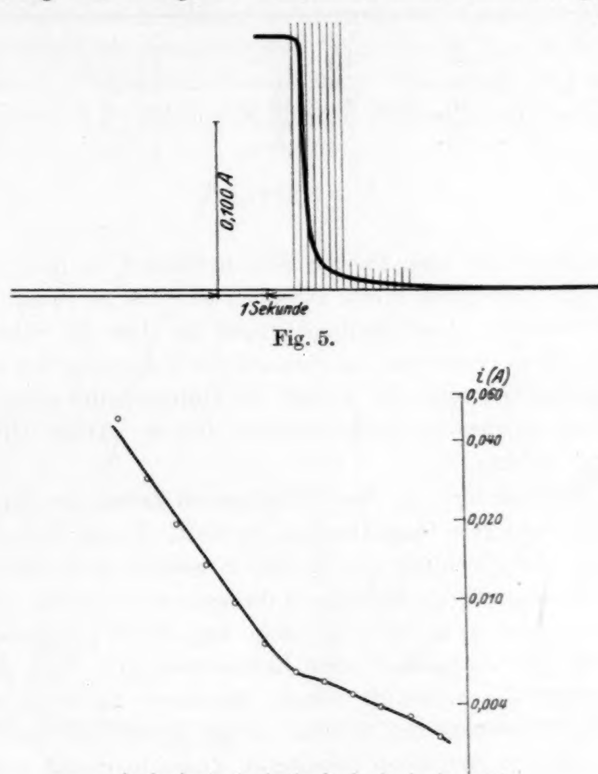


Fig. 5.

Fig. 6.

Kurven unter Annahme einer plausiblen Leitfähigkeit der Deckschicht berechnen. Nach den Ableitungen[1]) ist

$$A = \frac{s\delta^2}{\varkappa k (1 - u) W_0},$$

Für s wird das spez. Gewicht von $Al(OH)_3$ eingesetzt, k ist das elektrochemische Äquivalent von $Al(OH)_3$, $1 - u$ ist als 1 eingesetzt. Die Berechnung wurde unter angenommenen $\varkappa = 10^{-6}$ und $\varkappa = 10^{-4}$ ausgeführt, was zu den Werten der Tabelle 1 führt.

---

[1]) W. J. Müller-Konopicky, Monatsh. Chem. 48, 711. 1927.

Tabelle 1.

	$\frac{A \cdot 2 \cdot 3}{i_0}$	i_0	$\frac{\delta^2}{\varkappa}$	$\delta\,(\varkappa = 10^{-6})$	$\delta\,(\varkappa = 10^{-4})$
1	44	0·160	$49 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$
2	48	0·200	$67 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
3	60	0·110	$46 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$
I	180	0·160	$202 \cdot 10^{-4}$	$14{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$14{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
II	176	0·175	$215 \cdot 10^{-4}$	$14{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$14{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$
0	6	0·170	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$

$$\frac{\delta^2}{\varkappa} = 7 \cdot 10^{-4}\, i_0 B.$$

Hiernach erhält man für die Schichtdicke δ, je nach der angenommenen Leitfähigkeit, Werte zwischen 10^{-3} bis 10^{-4} cm. Das überraschende Resultat dieser Beobachtungen ist, dass die Schichtdicken wesentlich grösser erscheinen, als sie nach den Versuchen von GÜNTHERSCHULZE angegeben sind (für 50 Volt im Durchschnitt etwa 10^{-7} cm), ein Resultat, welches in einem späteren Teil der Arbeit eine direkte Bestätigung erfuhr.

Sehr merkwürdig war, dass bei längeren Zeiten die Stromabfallkurve nicht mehr rein logarithmisch verläuft. Dieses Resultat deckt sich mit der Untersuchung von MESERVE, welcher gefunden hat, dass nach einer gewissen Formierungszeit die weitere Abnahme der Stromstärke so vor sich geht, dass die Zeit umgekehrt proportional dem Quadrat der jeweils beobachteten Stromstärke ist. Eine Erklärung dieser Erscheinung versuchte schon MESERVE dadurch zu geben, dass er ein Wachstum der Schicht in die Dicke mit der Zeit annahm und konnte den oben genannten Zusammenhang wahrscheinlich machen.

Eine allgemein gültige Erklärung der Beobachtung von MESERVE, welche mit unseren Beobachtungen vollständig im Einklang ist, folgt aus unserer Theorie der Tiefenbedeckung[1]) bei „Bedeckungspassivität". Nach dieser Theorie erfolgt das Wachstum der Deckschicht, wenn die Bedeckung auf etwa 99·9% der Fläche vollendet ist, bei ungefähr gleichbleibender freier Oberfläche in die Tiefe. Die hierfür gültigen Zusammenhänge von Strom und Zeit sind loc. cit. abgeleitet, die Gleichung lautet:

$$t = B\left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2}\right),$$

[1]) W. J. MÜLLER-KONOPICKY, Monatsh. Chem. 50, 861. 1928.

in welcher die Konstante $B=\frac{\varkappa E F_0'^2 s}{k(1-u)}$ ist. Loc. cit. ist die Gültigkeit der Beziehung für Kupfer in normaler Schwefelsäure, an Kupfersulfat gesättigt, Blei in Akkumulatorenschwefelsäure und Aluminium in Bicarbonatlösung nachgewiesen. Fig. 7 zeigt das Verhalten des Aluminiums in Natriumbicarbonatlösung. Man sieht, dass das i^2-Gesetz bei niederen Stromdichten in allen Fällen gilt (Tabelle 2).

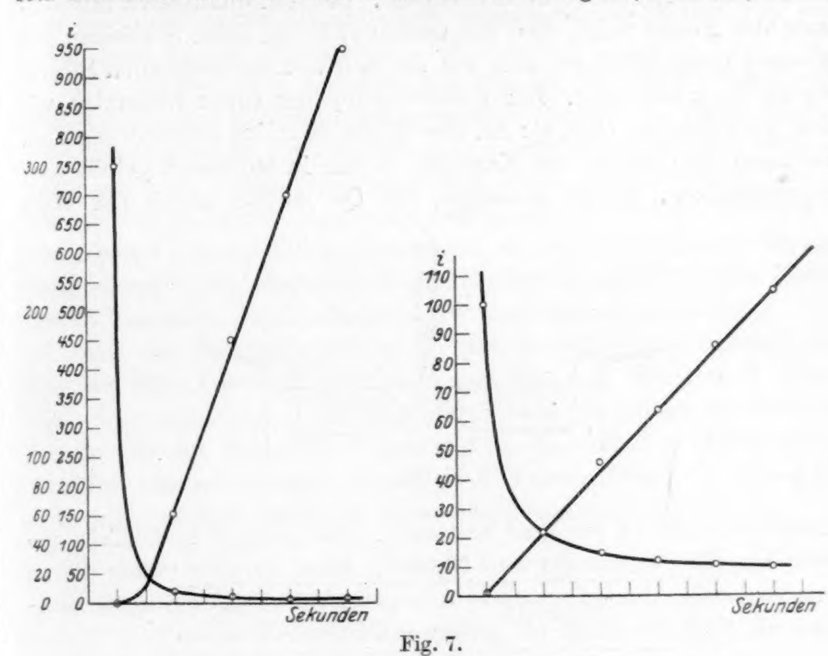


Fig. 7.

Tabelle 2.

i	$i^2 \cdot 10^{-8}$	$i^{-2} \cdot 10^{-8}$	$D \cdot 10^{-6}$
0·00100	100	1	20
0·00022	4·8	21	25
0·000148	2·18	46	18
0·000125	1·56	64	23
0·000107	1·15	87	19
0·0000975	0·95	106	
alle Sekunden $B = 4{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$			
0·00300	900·	0·11	151
0·0000813	0·66	151	297
0·0000472	0·223	448	245
0·0000380	0·144	693	286
0·0000320	0·102	979	
$B = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$.			

2. Die Natur der an einer Aluminiumanode entwickelten Gase.

Bei Stromdurchgang entwickelt sich an der Aluminiumanode eine geringe Menge Gas; dies wurde bis jetzt ziemlich allgemein als Sauerstoff angesprochen, nur NORDEN[1]) erwähnt in seiner Arbeit über die Gasentwicklung einer Aluminiumsperrzelle bei Wechselstromdurchgang, dass ein Stromdefizit für Wasserstoff übrig bleibt, welcher daher auch chemisch gebildet werden müsste. Die rein qualitative Betrachtung der Anode zeigt, dass die Gasentwicklung beim Schliessen des Stromes beträchtlich ist, aber mit der Zeit und der sinkenden Stromstärke stark abnimmt. Zur Untersuchung des Gases benutzten wir eine Mikrobürette (Fig. 8): An eine trichterförmige Erweiterung zum Sammeln der Gase ist eine Kapillare, welche in Millimeter geteilt war, angeschmolzen. Durch Auswägen mit Quecksilber wurde der Wert

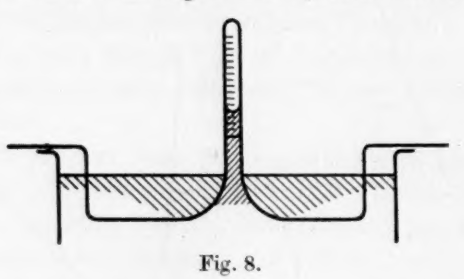


Fig. 8.

eines Teilstrichs zu 0·5 mm³ bestimmt. Die gesamte in 20 Teile geteilte Kapillare entspricht also 10 mm³. Beim Versuch wurde die zu untersuchende Aluminiumanode unter dem Trichter der Bürette montiert, als Kathode diente ein grösseres Platinblech.

Bei den meisten Versuchen wurde mit einer Kapillarpipette alkalische Pyrogallollösung in die Kapillare eingebracht und der nach der Absorption verbleibende Gasrest als Wasserstoff angesprochen. Versuche, das Gas durch einen elektrischen Funken zur Zündung zu bringen, misslangen durch die Unmöglichkeit, eine Funkenentladung zwischen den eingeschmolzenen Platindrähten zu erzielen, da die adhärierende Flüssigkeitshaut jedes Potential sofort ableitete. Um uns von der Natur des in allen Fällen in grösserer oder geringerer Menge verbleibenden Restgases zu überzeugen, wurde versucht, dasselbe durch einen eingeführten Palladiumdraht zu absorbieren. Die Versuche zeitigten kein brauchbares Ergebnis, denn das Restgas wurde

---

[1]) NORDEN, Z. Elektrochem. 6, 159, 188. 1899.

von dem Palladiumdraht allzu langsam aufgenommen. Brachte man dagegen den Palladiumdraht in das frisch entwickelte Gas, aus welchem der Sauerstoff noch nicht herausgenommen war, so trat eine schnelle Volumverminderung ein. Zum Vergleich wurde in einem besonderen Versuch die Kapillare mit elektrolytisch entwickeltem Knallgas gefüllt und dann in Berührung mit dem Palladiumdraht gebracht, welcher während des Versuchs einige Male frisch ausgeglüht wurde. Das Gas verschwand bis auf einen verschwindend kleinen Teil von etwa einem halben Teilstrich.

Die Untersuchung gestaltete sich nun so, dass in das frisch entwickelte Gas der Palladiumdraht eingeführt wurde, bis keine Volumverminderung mehr auftrat, das hierbei verschwundene Gas bestand dann aus zwei Teilen Wasserstoff und einem Teil Sauerstoff. Dann wurden einige Blasen Sauerstoff zugegeben und wieder katalysiert und dieser Vorgang so lange fortgesetzt, als noch eine Volumverminderung eintrat. Das dann noch verbleibende Gas wurde in allen Fällen fast vollkommen durch alkalische Pyrogallollösung absorbiert.

Aus der Beschreibung des Verfahrens geht schon hervor, dass das an der Aluminiumanode entwickelte Gas Wasserstoff führt, und zwar enthielten sämtliche untersuchten Gasproben Wasserstoff, jedoch war das Verhältnis Wasserstoff zu Sauerstoff weitgehend von den Versuchsbedingungen abhängig. In Tabelle 3 sind die Zahlen für den prozentischen Anteil an Wasserstoff zusammengestellt.

Tabelle 3.

Nr. des Versuches	E	i (Milliamp.)	Elektrolyt	Proz. H_2
1	110	12	Natriumbicarbonat	40
2	12	5	Natriumbicarbonat	54·5
3	12	3	Natriumbicarbonat	48·3
4	12	1	Natriumphosphat	8·9
5	12	1	Amonborat	0
6	2	3	Natriumsulfat	36·5
7	2	3	Natriumsulfat	28·1
8	2	1·5	Natriumphosphat	10·2

In der ersten Kolonne steht die Nummer der Versuche, in der zweiten die angewandte EMK, in der dritten die Stromstärke in Milliamp., in der vierten die Zeitdauer und in der letzten die Prozente Wasserstoff im Gas. Die Resultate waren, wie der Vergleich von Versuch Nr. 2 und 3 in Natriumbicarbonat und Nr. 6 und 7 in

Natriumsulfat als Elektrolyt zeigt, auf etwa 10% reproduzierbar, die Genauigkeit also befriedigend. Die Versuche zeigen, dass bei allen Elektrolyten, bis auf die am besten sperrenden von neutralem Ammonborat und Ammonmolybdat, ein manchmal sehr wesentlicher Anteil des Gases aus Wasserstoff besteht. Der Prozentgehalt an diesem war um so grösser, je schwächer das Sperrvermögen des Elektrolyten war. So ist er bei Natriumbicarbonat bis zu 50% bei Stromstärken von 3 bis 5 Milliamp. und in Natriumsulfat etwa 30%, in schwach alkalischem Natriumphosphat etwa 10%, während in neutralem Natriumphosphat, wo nur ein Strom von unter 1 Milliamp. durchging, nur Spuren von Wasserstoff nachweisbar waren. Auf die Deutung dieser Tatsache werden wir im theoretischen Teil dieser Arbeit zurückkommen. Jedenfalls zeigt sich, dass eine Theorie, welche die Sperrfähigkeit der Anode auf eine Einlagerung einer Sauerstoffschicht zurückführt, auch die Wasserstoffentwicklung an der Anode erklären müsste.

3. Direkte Bestimmung von Widerstand und Kapazität einer arbeitenden Aluminiumelektrode.

Wie in der Einleitung betont, liegen bisher keine Messungen vor, welche gleichzeitig den Widerstand und die Kapazität der arbeitenden Aluminiumanode bestimmen. Die Mängel, welche der getrennten Bestimmung anhaften, sind in der Einleitung besprochen worden. Zu einer direkten Messung führte uns folgende Überlegung: Wenn die Sperrschicht auf der Aluminiumelektrode gleichzeitig der Sitz von Widerstand und Kapazität ist, so entspricht dies einer Kapazität,

Fig. 9.

welcher ein Widerstand parallel geschaltet ist. Für gleichzeitige Messungen von Widerstand und Kapazität ist nach SCHALLREUTER[1]) die Glimmlampe in folgenden Schaltungen (Fig. 9) verwendbar. Es gilt in diesem Falle die Formel

$$t = RC \ln \frac{E - V_0}{E - V_z},$$

[1]) SCHALLREUTER, Die Glimmlampe. Sammlung Vieweg.

wo R der Widerstand, C die Kapazität, E die angelegte EMK, V_0 die Brennspannung und V_z die Zündspannung ist. Theoretische Überlegungen haben gezeigt, dass genau dieselbe Formel gelten muss, wenn man die Schaltung so ändert, dass die Glimmlampe vor die parallel geschaltete Kapazität und Widerstand gesetzt wird.

Die benutzte Glimmlampe der Firma Pintsch hatte folgende Daten: Die Zündspannung betrug 183 Volt, die Abreissspannung 176 Volt; da mit einer Gleichstromnetzspannung von 220 Volt gearbeitet wurde, schwankte die Spannung an der Elektrode zwischen 37 und 44 Volt. Die beobachteten Erscheinungen entsprechen also einer an die Zelle angelegten Gleichstromspannung von 40·5 Volt, der

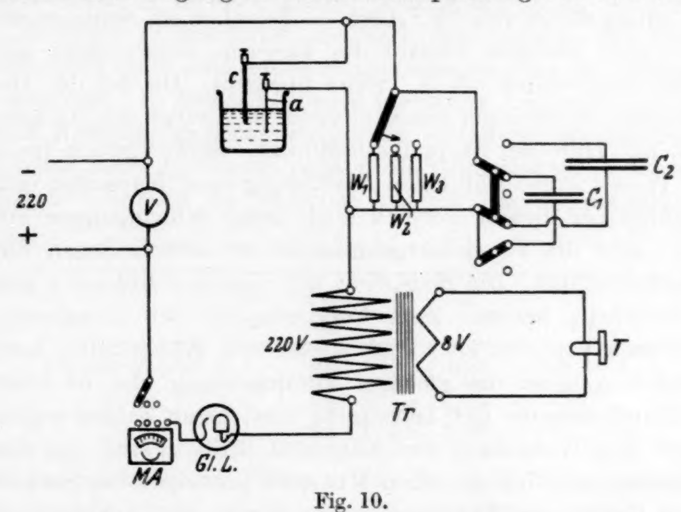


Fig. 10.

ein Wechselstrom mit 3·5 Volt Scheitelspannung aufgedrückt ist, der wohl nur einen geringen Einfluss auf die Erscheinungen ausübt.

Zur Messung des Widerstands wurde so verfahren, dass parallel zur Zelle eine Kapazität geschaltet wurde, welche gegenüber der Kapazität der Aluminiumelektrode gross war; für die Kapazitätsbestimmung wurde entsprechend ein kleiner Widerstand parallel zur Zelle gelegt. Hieraus ergibt sich die Schaltskizze Fig. 10, wo die Widerstände w_1, w_2 und w_3 0·5, 1 und 2 Megohm entsprechen und die Kapazitäten C_1 und C_2 0·1 und 1 Mikrofarad betragen. Die auftretenden Schwingungen werden durch einen Klingeltransformator abgenommen, der in einem Verhältnis von 220:8 Volt übersetzte. In der niedrigen Spannungsstufe ist zum Abnehmen ein 2-Ohm-Telephon eingeschaltet.

Der Widerstand im Schwingungskreis musste bei dieser Glimmlampe 10^5 bis 10^6 Ohm betragen, damit eine Schwingung überhaupt zustande kam. Ein geringer Widerstand vor dem Schwingungskreis (ab etwa 10% des Widerstands in demselben) unterdrückte jede periodische Entladung.

Bei den Versuchen diente als Elektrolyt $^1/_{10}$ norm. Natriumbicarbonatlösung, gesättigte Natriumbicarbonatlösung, destilliertes Wasser und 2 norm. Ammonmolybdatlösung. Beim Einschalten ging unter Gasentwicklung ein Strom von der Grössenordnung 0·1 Amp. durch, welcher rasch auf die Grössenordnung von 10^{-3} Amp. sinkt; von da ab erfolgt das weitere Sinken so ziemlich nach dem i^2-Gesetz, bis bei einem Strom von 10^{-4} Amp. im Telephon ein Summen auftritt, welches beim weiteren Verlauf des Versuchs immer tiefer wird, in Knattern und schliesslich in Ticken übergeht. Die bei der Messung verwendeten Frequenzen lagen zumeist im Gebiet des Tickens und wurden mit Hilfe der Stoppuhr bestimmt. Beim Versuch im destillierten Wasser ergab sich keine Ausbildung einer Kapazität und deshalb traten bei diesem Versuch auch keine Schwingungen auf. In Tabelle 4 sind die Versuchsergebnisse in den verschiedenen Elektrolyten aufgezeichnet. Die Bedeutung der einzelnen Kolonnen geht aus der Überschrift hervor. Zum Vergleich mit den Annahmen von Güntherschulze (loc. cit.) sind ausser den Kapazitäten auch die Schichtdicken unter der gleichen Voraussetzung, das ist einer Dielektrizitätskonstante = 1 berechnet. Aus diesen Zahlen ergibt sich zunächst, dass Widerstand und Kapazität antibath sind, und dass die Schichtdicke, wie dies ja schon Meserve postuliert hat und wie es aus dem Gesetz des Tiefenwachstums hervorgeht, mit der Zeit zu-

Tabelle 4.

	Zeit Std.	Fläche (cm²)	τ	τ_1 ($C+1\,MF$)	R ($M\Omega$)	C (MF)	δ cm
$NaHCO_3$ verd.	2	0·01	0·222	2·85	5·4	0·080	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$
	24	0·01	0·314	26·2	49·6	0·012	$10 \cdot 10^{-7}$
	2	0·02	0·294	4·54	8·6	0·065	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$
	24	0·02	0·123	15·4	29·3	0·008	$13{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$
H_2O	24	0·01	—	1·21	2·3	—	—
$NaHCO_3$ konz.	18	0·04	0·137	6·53	12·4	0·021	$21{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$
	2	0·04	0·038	1·31	2·5	0·029	$15{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$
	24	0·04	0·075	5·79	11	0·013	$34{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$
	24	1·20	0·752	3·42	6·5	0·22	$60{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$
	48	1·20	0·646	6·48	12·3	0·1	$123 \cdot 10^{-7}$

nimmt. Die Schichtdicken fallen nur bei ganz kurzen Versuchen in die Grössenordnung der von GÜNTHERSCHULZE ermittelten; bei längerer Zeit werden sie beträchtlich grösser. Ferner zeigt sich ein wesentlicher Einfluss des Elektrolyten auf die Erscheinungen: In der verdünnten Bicarbonatlösung konnten nur bei sehr kleinen Oberflächen messbare Werte erhalten werden, während in der konzentrierten Lösung bis zu 1·2 cm² noch gut reproduzierbare Werte zu erhalten sind.

Bei den Versuchen in Natriumbicarbonatlösung kommt es öfter vor, dass während des Stromabfalls die Schicht durch unkontrollierbare Einflüsse zeitweise zerstört wurde; deshalb wurde im weiteren mit einem Elektrolyten gearbeitet, der nach den Angaben der Literatur die Erreichung einer sehr hohen Funkenspannung an der Aluminiumanode gestattet. In diesen Lösungen (neutrales Ammonmolybdat und neutrales Natriumphosphat) erfolgte der Abfall der Stromstärke sehr rasch, schon nach $^1/_2$ Minute begann die Glimmlampe zu schwingen. Die Tabelle 5 enthält die Versuche, die die Reproduzierbarkeit der

Tabelle 5.

	Zeit Std.	Fläche (cm²)	R	C	δ cm
Ammonphosphat	$^1/_2$	0·6	15	0·067	$100 \cdot 10^{-7}$
	$^1/_2$	0·6	14	0·066	$102 \cdot 10^{-7}$
	$^1/_4$	0·6	3·6	0·086	$78 \cdot 10^{-7}$
	$^1/_4$	0·6	3·9	0·090	$74 \cdot 10^{-7}$

Erscheinungen in diesen Fällen zeigt. Es wurde mit gleicher Oberfläche gearbeitet und die Messung nach gleichen Zeiten ($^1/_4$ und $^1/_2$ Stunde) durchgeführt. Die Schichtdicken, die sich aus der Kapazität ergaben, stimmen untereinander sehr gut überein und es zeigt sich auch hier, dass Kapazität und Widerstand sich gegenläufig ändern. Der Widerstand beträgt nach $^1/_4$ Stunde im Mittel 3·75 Megohm, nach $^1/_2$ Stunde 14·5 Megohm, während die Kapazitäten zu den entsprechenden Zeiten 0·088 bzw. 0·067 Mikrofarad betragen.

Tabelle 6.

	Zeit Std.	R	C	δ	$\frac{\delta}{R}$	RC
Ammonmolybdat	$^1/_2$	1·5	0·208	$133 \cdot 10^{-7}$	89	0·312
	1	3·9	0·09	$308 \cdot 10^{-7}$	79	0·351
	$1^1/_2$	4·5	0·05	$503 \cdot 10^{-7}$	110	0·225
	12	12·5	0·026	$1060 \cdot 10^{-7}$	85	0·325

In Tabelle 6 ist ein lang andauernder Versuch mit einer Fläche von 2·4 cm² wiedergegeben, welcher zeigt, dass bis zu einer Dauer von 12 Stunden die Schicht gleichmässig anwächst, da das Produkt $R \cdot C$ konstant ist, wie es ja der Ansatz des Gesetzes für das Tiefenwachstum fordert. R und C sind die direkt beobachteten Werte von Widerstand in Megohm und Kapazität in Mikrofarad, δ ist wie oben unter der Annahme einer Dielektrizitätskonstante 1 berechnet, sowohl $\frac{\delta}{R}$ wie auch $R \cdot C$ sind in den Fehlergrenzen der Messung konstant. Dadurch ist mit Sicherheit bewiesen, dass die feste Schicht aus Aluminiumhydroxyd der Sitz sowohl des Widerstands wie der Kapazität ist, und somit die Erklärung der Kapazität durch eine Sauerstoffschicht nicht richtig sein kann.

4. Untersuchungen über Kapazität und Widerstand einer vorformierten Aluminiumanode im stromlosen Zustand mit Hilfe der Elektronenröhre.

Um die Vorgänge an der Aluminiumanode auch stromlos zu verfolgen, benutzten wir eine Röhrenschaltung, die sich im Prinzip an das bekannte Röhrenvoltmeter anschliesst (Fig. 11). Die Elektronenröhre war von der Firma Schrack und hatte nebenstehende

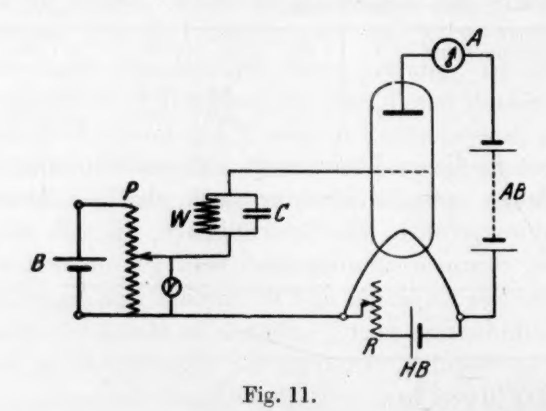


Fig. 11.

Charakteristik (Fig. 12). Zur vollkommenen Drosselung des Anodenstroms war eine negative Gittervorspannung von 3·5 Volt notwendig, wenn die Anodenspannung 10 Volt betrug. Die EMK Aluminium-Elektrolyt-Platin wurde in bekannter Weise unter Benutzung einer Hilfsgitterspannung bestimmt. Dadurch, dass immer auf den Punkt vollständiger Anodenstromdrosselung eingestellt wurde, hatte man die

Gewähr, dass nie ein Gitterstrom auftreten konnte. Der Gang der Versuche war folgender: Es wurde zunächst die frisch zusammengesetzte Zelle auskompensiert und durch Umschalten mit 110 Volt vorformiert und nach verschiedenen Formierungszeiten das Röhrenvoltmeter angelegt. Hierbei tritt im Anodenkreis ein starker Stromstoss auf, der mit der Zeit logarithmisch abfällt. Dieser Rückgang beruht auf einer inneren Entladung des Kondensators, welcher durch die Deckschicht gebildet wird; es muss daher die Beziehung

$$t = RC \ln \frac{E_0}{E}$$

gelten, solange keine Änderung von R oder C stattfindet, da diese eine Abweichung vom erwähnten Verlauf ergeben würde. Im nachstehenden sind derartige Messungen zusammengestellt.

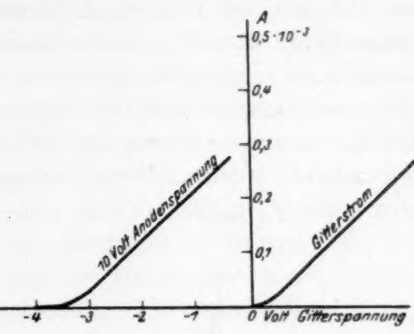


Fig. 12.

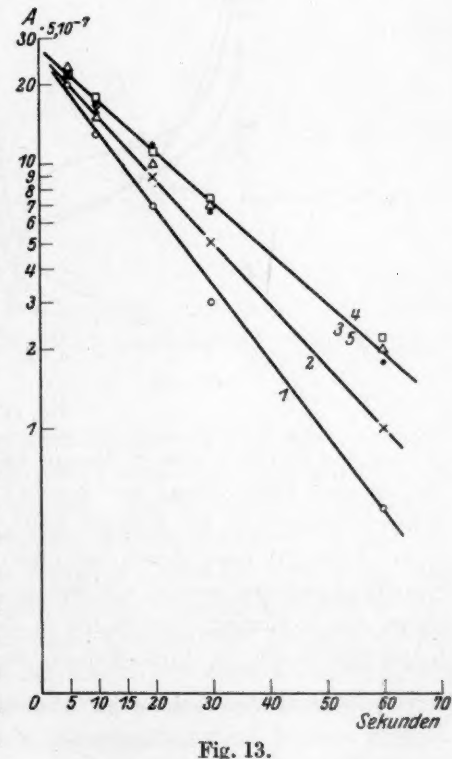


Fig. 13.

In Fig. 13 sind in logarithmischer Auftragung Kurven gezeichnet, bei welchen $^1/_{10}$ norm. Natriumbicarbonatlösung verwendet wurde; die Aluminiumanode, nur ganz kurz mit 110 Volt formiert, ergab die untere Kurve. Aber schon nach etwa 5 Minuten Formierungszeit wurden Punkte erhalten, welche auf der oberen Kurve lagen und eine Formierungsdauer bis zu 12 Stunden änderte, wie die verschiedenen Eintragungspunkte zeigen, an der Erscheinung nichts mehr. Hierdurch werden die Resultate der Messung mit der Glimmlampe

bestätigt, dass nämlich das Produkt $R \cdot C$ nach einer gewissen Zeit konstant wird und auch nach längerer Formierungszeit konstant bleibt. Untersucht man die in Bicarbonatlösung formierte Elektrode in dieser Anordnung in destilliertem Wasser, so erhält man von Fig. 14 die Kurve *c*. Die Kurven *e* und *f* wurden bei Untersuchungen von in beschriebener Weise in Natriumbicarbonatlösung formierten Anoden in 0·02 norm. Schwefelsäure erhalten. Hier tritt zuerst normale Selbstentladung auf, doch bricht die Kurve plötz-

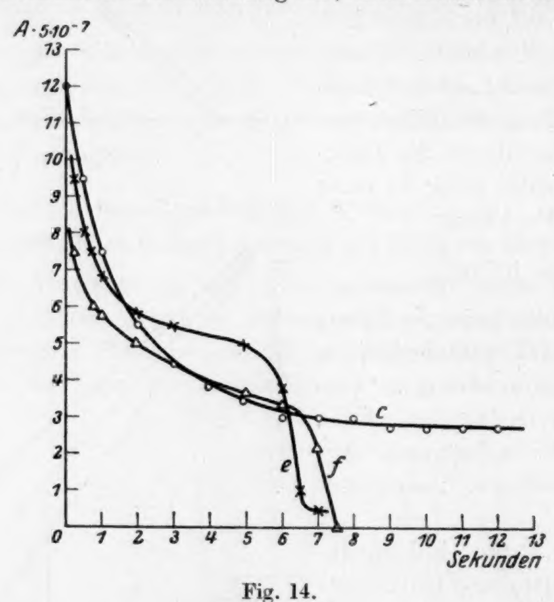


Fig. 14.

lich ab, ein Zeichen, dass in diesem Falle eine Verringerung des Widerstands und Vernichtung der Kapazität eintritt. Da die 0·02 norm. Schwefelsäure auf die Schicht kaum lösend einwirken kann, ist es wahrscheinlich, dass durch sie eine teilweise Peptisation derselben eintritt; hierdurch werden die Poren vergrössert und die Leitfähigkeit steigt durch Eintritt der Säure in die Schicht, gleichzeitig geht die Kapazität durch die Auflockerung weitgehend zurück.

5. Verhalten der formierten Aluminiumanode bei anodischer und kathodischer Polarisation.

Das Verhalten der formierten Aluminiumanode als Sperrelektrode bedingt, dass der Verlauf der Strom-Zeitkurve anodisch und kathodisch ein sehr verschiedener ist. Es war zunächst die Frage zu klären,

ob der zeitliche Verlauf dieser Erscheinung überhaupt mit unseren experimentellen Hilfsmitteln zu erfassen war. Die Versuche wurden daher so angestellt, dass eine Aluminiumanode in Bicarbonatlösung als Elektrolyt mit 110 Volt verschieden lange Zeit formiert wurde und dann eine kathodische Spannung von 4 Volt angelegt und der Verlauf der Stromstärke an einem empfindlichen Milliamperemeter von 40000 Ohm inneren Widerstand beobachtet wurde, so dass man durch den hohen Widerstand eine genügende Bremsung der Erscheinungen erwarten konnte. Es zeigte sich, dass man bei kurzer Formierungsdauer ein ausserordentlich schnelles Ansteigen der Stromstärke auf einen Endwert erhält, dass aber mit der Dauer der Formierung die Zeitdauer bis zur endgültigen Einstellung des kathodischen Stroms

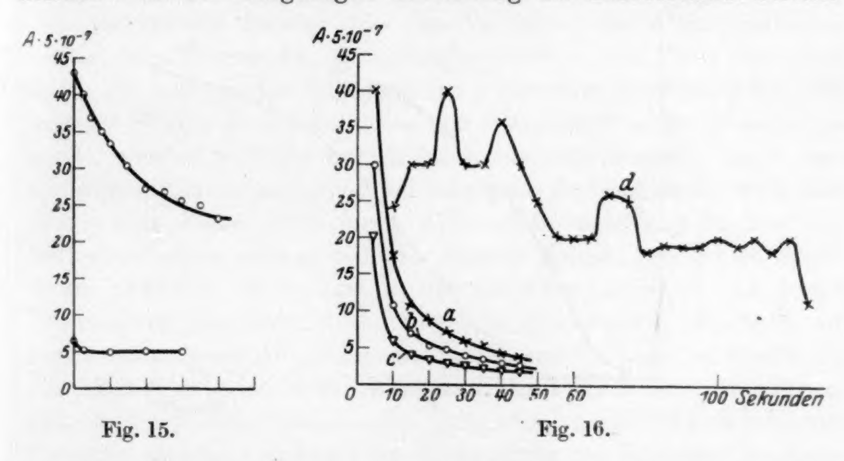


Fig. 15. Fig. 16.

bis zu 30 Sekunden nach 12stündiger Formierung anwuchs. Kommutiert man jetzt den Strom, so fällt der Strom bedeutend schneller ab, als er in kathodischer Richtung anstieg. Wurde neuerdings die Stromrichtung bei der gleichen Spannung wieder geändert, so war der kathodische Anstieg wesentlich schneller, erreichte aber einen niedrigeren Endwert. Die Endwerte bei je 1 Minute dauerndem Umschalten sind in Fig. 15 aufgezeichnet. Der Endwert bei kathodischer Polarisation geht ungefähr auf die Hälfte des nach Formierung mit 110 Volt erhaltenen Werts zurück. Der anodische Wert fällt rasch von 35 auf $25 \cdot 10^{-7}$ Amp. und bleibt dann konstant. Diese Erscheinungen beweisen, dass bei dieser abwechselnden Behandlung die Schicht im ganzen erhalten bleibt. Länger andauernde kathodische Behandlung, etwa durch 5 Minuten, bewirkt eine teilweise Zerstörung

der Schicht, die anodisch sich dann einstellenden Werte liegen wesentlich höher und sinken mit Pulsationen ab. In Fig. 16 zeigt Kurve *a* den anodischen Abfall nach 1 Minute kathodischer Polarisation, *b* und *c* jenen, wenn die Elektrode 1 und 5 Minuten stromlos stehen gelassen wurde. Das stromlose Stehenlassen bewirkt eine Verminderung der Anfangsstromstärke, der Endverlauf der Kurve wird kaum dadurch berührt. Die Kurven lassen sich logarithmisch auftragen und durch Verschiebung vollständig zur Deckung bringen.

Der Charakter des Vorgangs bei kathodischem Stromdurchtritt geht aus der Fig. 17 hervor. Die Kurve *a* wurde erhalten, indem nach 12stündiger anodischer Formierung mit 110 Volt sofort mit 4 Volt

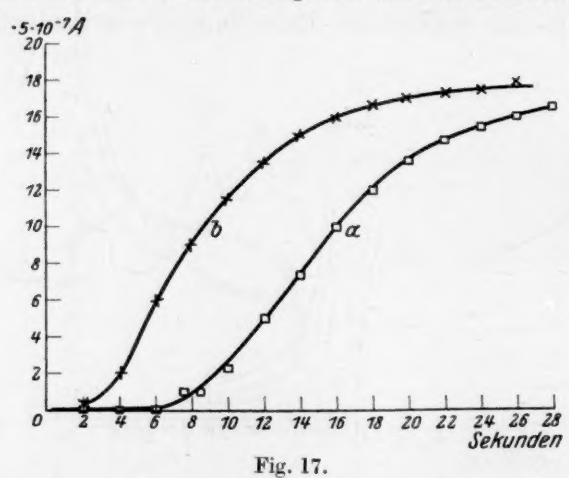


Fig. 17.

kathodisch polarisiert wurde. Bei der Kurve *b* wurde zwischen derselben anodischen Formierung und der kathodischen Polarisation mit 4 Volt eine Ruhepause von 10 Minuten eingeschaltet. Man sieht, dass diese Ruhepause auf die Form der Kurve einen gewissen Einfluss hat, dass aber sowohl Anfangs- wie Endstromstärke in den Fehlergrenzen identisch waren.

Bei der guten Reproduzierbarkeit der Kurven konnte erwartet werden, dass man sie zu einer Prüfung der theoretischen Anschauungen über die Natur der anodischen Sperrwirkung benutzen konnte. Wir wollen daher zunächst betrachten, ob die zur Zeit gültigen Vorstellungen, dass das Verhalten der Sperrelektrode durch eine in die Oxydschicht eingelagerte Sauerstoffschicht bewirkt wird, sich mit den hier beigebrachten Tatsachen vereinigen lässt.

Schon FITCH (loc. cit.) hat aus seinen Versuchen die Konsequenz gezogen, dass im Falle der Sauerstoff- und vorgelagerten Sperrschicht für eine theoretische Berechnung die Schichtfunktion sich so darstellen würde, dass diese aus einer Kapazität mit vorgeschaltetem Widerstand besteht. Unsere Glimmlampenversuche ergeben aber einwandfrei, dass diese Vorstellung unrichtig ist. Die Funktion der Sperrschicht entspricht, wie aus der Konstanz des Produkts $R \cdot C$ hervorgeht, einer Kapazität mit parallel geschaltetem Widerstand. Dies wird auch durch die Entladungserscheinung der stromlosen Elektrode (vgl. Abschn. 4) bestätigt. Hiernach ist also die Vorstellung, dass eine Sauerstoffschicht kapazitätsbildend wirkt, nicht mehr zulässig. Dieselbe Folgerung ergibt sich andererseits daraus, dass das Verhalten der Aluminiumanode restlos dem Gesetz der Bedeckungspassivität folgt, was besonders durch die weitgehende Gültigkeit des i^2-Gesetzes bewiesen wird. Ein weiterer Beweis ist das Auftreten von Wasserstoff an der Aluminiumanode, welches offenbar nur dadurch zustande kommen kann, dass das Aluminium auch im anodisch beladenen Zustand so aktiv ist, dass es mit dem Elektrolyten unter Wasserstoffentwicklung reagiert, ein Verhalten, wie es auch an dem sehr aktiven Mangan beobachtet wurde. Wenn hierdurch der Sauerstoff, der mitentwickelt wird, und dessen Entwicklung der Stromstärke ungefähr proportional ist, nicht am passiv gewordenen Aluminium entwickelt werden kann, so bleibt nur die Möglichkeit der Entwicklung an dem durch das Aluminiumhydroxyd gebildeten Diaphragma übrig, eine an und für sich bekannte Tatsache, da schon GUTHE[1]) die Entwicklung von Sauerstoff an einem Diaphragma beobachtet hat. Die jetzt auftretende Frage ist die, wie unter diesen Umständen die Sperrwirkung der formierten Aluminiumanode und die leichte Durchlässigkeit in kathodischer Richtung erklärt werden kann.

Eine experimentelle Grundlage für eine solche Theorie geben die in Abschn. 5 beschriebenen Versuche über den zeitlichen Verlauf der Polarisation an formierten Aluminiumelektroden. Das qualitative Ergebnis der Versuche war folgendes:

Abwechselnd anodische und kathodische Polarisation an einer formierten Aluminiumelektrode ergibt keine wesentliche Veränderung der Schicht, wenn die kathodische Polarisation nicht zu lange aus-

[1]) GUTHE, Physical Review 15, 327. 1902.

gedehnt wird. Es handelt sich also bei diesen wechselnden Polarisationen um einen reversiblen oder quasi reversiblen Vorgang, der kathodisch in einer Richtung, anodisch in entgegengesetzter Richtung vor sich geht. Ein solcher Vorgang kann unter Voraussetzung der Tatsache, dass die Aluminiumhydroxydschicht einen gelartigen Charakter hat, folgendermassen erklärt werden:

Das Aluminiumhydroxydgel, welches die Schicht bildet, muss eine negative Ladung aufweisen. In diesem Falle wird das Gel bei anodischer Beladung an die Anode angepresst und der Elektrolyt aus den Poren kataphoretisch unter gleichzeitiger Verkleinerung der Poren herausgedrückt. Wird nun die Elektrode kathodisch polarisiert, so muss diese kathodische Polarisation folgendes bewirken:

Das negativ geladene Gel muss unter Einwirkung der kataphoretischen Kräfte aufquellen und gleichzeitig der Elektrolyt in das Gel eingepresst werden.

Der Unterschied zwischen dem anodischen und kathodischen Verhalten der vorformierten Aluminiumelektrode ist hiernach dadurch bedingt, dass die Aluminiumoxydhaut eine schwammige Gelstruktur besitzt. Wird die Elektrode anodisch beladen, so wird, entsprechend dem kataphoretischen Verhalten eines derartigen Gels, Flüssigkeit ausgepresst. Da das gesamte Porenvolumen nach der Erfahrung, z. B. bei Glimmlampenversuchen und beim Abfallgesetz, nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtvolumens der Schicht ausmacht, wird bei diesem Vorgang die Schichtdicke nur verschwindend wenig geändert, die Wirkung der Volumänderung wird der Hauptsache nach eine scheinbare Änderung der noch freien Fläche F'_0 sein.

Auf Grund dieser Überlegung lassen sich auch quantitative Aussagen über die Vorgänge machen, welche einer Prüfung am Experiment zugängig sind. Im nachstehenden soll eine Theorie des Verhaltens der formierten Anode auf Grund vorstehender Voraussetzungen gegeben werden.

Wir nehmen an, dass die anodisch vorformierte Aluminiumelektrode mit einer äusseren Spannung von E Volt kathodisch polarisiert wird. Nach dem Gesetz der Kataphorese ist die transportierte Menge Elektrolyt $dV = \frac{v}{s}\, i dt$, wo v eine Konstante bedeutet[1]). Da nach den obigen Darlegungen die Schichtdicke δ konstant ist, können wir

[1]) Helmholtz, Ann. Phys. (3) 3, 337. 1877. Quincke, Ann. Phys. (2) 113, 574. 1861.

die Ausweitung der Poren dv gleich setzen δdF, und dies muss, da das spez. Gewicht der in Betracht kommenden Lösung sehr angenähert 1 ist, gleich dm = der transportierten Elektrolytmenge sein. Andererseits gilt auch hier das OHMsche Gesetz in der in unserer früheren Arbeit benutzten Form. Es ist

$$E = i\left(w_0 + \frac{\delta}{\varkappa F'_0}\right),$$

worin F'_0 die freie Fläche der Elektrode bedeutet. Durch Herausstellen von F'_0 und Differentiation erhält man

$$dF'_0 = \frac{\delta}{\varkappa w_0} \frac{\frac{E}{w_0}\,di}{\left(\frac{E}{w_0} - i\right)^2},$$

kombiniert mit der früheren Differentialgleichung ergibt sich

$$\frac{\delta}{\varkappa w_0} \frac{\frac{E}{w_0}}{\left(\frac{E}{w_0} - i\right)^2} di = \frac{v\,i}{s\,\delta}\,dt,$$

was integriert zum Ausdruck

$$t = C - A\left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i}\right]$$

führt. Dieser Ausdruck ist bis auf das Vorzeichen formal identisch mit jener Gleichung, welche in unserer Arbeit für die Bedeckung einer Elektrode mit einem nichtleitenden Salz aufgestellt wurde. Jedoch ist die Bedeutung der Konstanten völlig geändert. Die Konstante A hat den Wert $\frac{\delta}{\varkappa v w_0}$; es tritt also an Stelle der Grösse $\frac{k}{s}(1 - u)$ die Grösse v, das „kataphoretische Äquivalentgewicht". Nach den Gesetzen der Kataphorese ergibt sich, dass die überführte Menge umgekehrt proportional der Leitfähigkeit ist. Wir haben also für die Konstante A, die ja das Produkt aus Leitfähigkeit und überführter Menge enthält, bei ein und derselben Versuchsreihe einen gleichbleibenden Wert zu erwarten. Für die Konstante C ist folgendes zu beachten: Während bei den Abfallkurven zur Zeit $t = 0$ die Stromstärke gross ist und somit das hyperbolische Glied dem logarithmischen gegenüber so weit überwiegt, dass das letztere vernachlässigt werden kann, können wir umgekehrt in diesem Falle, da die Anfangsstromstärke sehr klein ist,

für die Auswertung der Konstanten das hyperbolische Glied vernachlässigen und erhalten so die Gleichung

$$C = -\frac{2\cdot 3}{i_0} A \log i_a.$$

Wenn wir weiter beachten, dass in diesem Falle der Widerstand w_0 gegen den Widerstand der Schicht vernachlässigt werden kann, so können wir für

$$i_a = \frac{E}{w} = \frac{E\varkappa F'_0}{\delta}$$

einsetzen, wodurch der Ausdruck in obiger Gleichung die Form annimmt:

$$C' = N \log \frac{1}{\varkappa}.$$

Man erkennt, dass die Konstante C weitgehend von der im Anfang vorhandenen Leitfähigkeit in der Gelschicht abhängt.

Die Theorie erklärt zunächst qualitativ sehr gut die Ergebnisse im Abschn. 5: Der Anstieg der Stromstärke wird beschleunigt, wenn man die Elektrode stromlos im Elektrolyten ruhen lässt. Es ist klar, dass hierbei schon eine gewisse Durchdringung der Schicht durch den Aussenelektrolyten eintritt, wodurch die Leitfähigkeit in der Deckschicht steigt. In den Tabellen 7 und 8 sind einige Kurven nach obiger Formel ausgewertet. Die Konstante C entspricht der Zeitspanne bis zum Vorzeichenwechsel und in der letzten Spalte stehen die berechneten

Tabelle 7 (Fig. 17, Kurve *a*).

Zeit Std.	i_0	$i_0 - i$	H	L	ε	$C - t$	$A \cdot 10^{-5}$
0	0·005	0·965	− 1·04	+ 5·63	+ 4·59	− 11	2·40
2	0·010	0·960	− 1·04	+ 4·90	+ 3·86	− 9	2·45
4	0·015	0·955	− 1·05	+ 4·45	+ 3·40	− 7	2·06
6	0·020	0·950	− 1·05	+ 4·13	+ 3·08	− 5	1·63
8	0·060	0·910	− 1·10	+ 2·89	+ 1·79	− 3	1·68
10	0·145	0·825	− 1·21	+ 1·82	+ 0·61	− 1	1·64
12	0·270	0·700	− 1·43	+ 1·00	− 0·43	+ 1	2·32
14	0·395	0·575	− 1·74	+ 0·41	− 1·33	+ 3	2·26
16	0·530	0·440	− 2·28	− 0·21	− 2·49	+ 5	2·01
18	0·630	0·340	− 2·94	− 0·74	− 3·68	+ 7	1·90
20	0·705	0·265	− 3·92	− 1·23	− 5·15	+ 9	1·75
22	0·760	0·210	− 4·76	− 1·58	− 6·34	+ 11	1·74
24	0·800	0·170	− 5·89	− 1·95	− 7·84	+ 13	1·66
26	0·830	0·140	− 7·15	− 2·28	− 9·43	+ 15	1·59
28	0·850	0·120	− 8·33	− 2·39	−10·72	+ 17	1·59
30	0·865	0·105	− 9·52	− 2·51	−12·73	+ 19	1·59
							1·89

$i_0 = 0{\cdot}970 \cdot 10^{-5}$ $C' = 11$ $A = 1{\cdot}89 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 8 (Fig. 17, Kurve *b*).

Zeit Std.	i_0	$i_0 - i$	H	L	ε	$C - t$	$A \cdot 10^{-5}$
4	0·25	0·98	− 1·02	+ 1·16	+ 0·14	0	1·74
6	0·45	0·68	− 1·47	+ 0·32	− 1·15	2	1·74
8	0·60	0·53	− 1·89	− 0·16	− 2·05	4	1·95
10	0·725	0·405	− 2·47	− 0·57	− 3·04	6	1·97
12	0·825	0·305	− 3·28	− 0·95	− 4·33	8	1·89
14	0·90	0·23	− 4·35	− 1·31	− 5·66	10	1·77
16	0·95	0·18	− 5·55	− 1·60	− 7·15	12	1·68
18	0·975	0·155	− 6·45	− 1·78	− 8·23	14	1·70
20	1·00	0·13	− 7·70	− 2·00	− 9·70	16	1·65
22	1·015	0·115	− 8·70	− 2·15	−10·85	18	1·66
24	1·03	0·100	−10·0	− 2·34	−12·34	20	1·62
							1·76

$i_0 = 1{\cdot}13 \cdot 10^{-5}$ $C' = 4$ $A = 1{\cdot}76 \cdot 10^{-5}$.

Werte für die Konstante A. Die Resultate stimmen in den Fehlergrenzen derartiger Messungen überein. Man sieht die starke Veränderung der Konstante C durch das Ruhenlassen im Elektrolyten, das sonst auf die Erscheinungen keinen Einfluss hat. Fig. 18 stellt

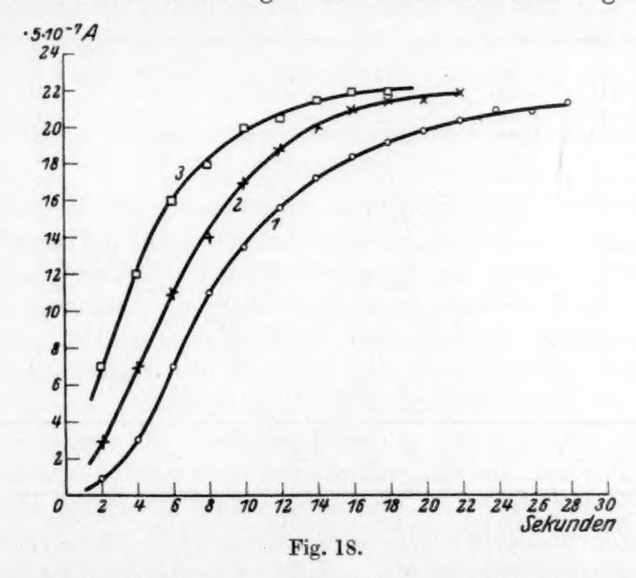


Fig. 18.

drei Versuche dar, welche sofort, nach 2 und 5 Minuten Rasten, nach Vorformieren mit 110 Volt aufgenommen wurden. Die Tabellen 9, 10 und 11 geben analog wie oben die Auswertung der drei Kurven; auch hier ergibt sich das Sinken von C mit steigender Ruhezeit. Die Mittelwerte der Konstanten A sind bei allen Versuchen identisch.

Tabelle 9 (Fig. 18, Kurve I).

Zeit Std.	i_0	$i_0 - i$	H	L	$C - t$	$A \cdot 10^{-5}$
2	0·015	1·090	— 0·92	+ 0·40	+ 2·48	1·21
4	0·115	1·000	— 1·00	+ 1·95	+ 0·95	1·05
6	0·350	0·765	— 1·31	+ 0·70	— 0·61	1·64
8	0·525	0·590	— 1·70	+ 0·10	— 1·60	1·87
10	0·665	0·450	— 2·22	— 0·35	— 2·57	1·95
12	0·765	0·350	— 2·86	— 0·70	— 3·56	1·00
14	0·840	0·275	— 3·64	— 1·00	— 4·46	1·94
16	0·890	0·225	— 4·45	— 1·23	— 5·68	1·93
18	0·935	0·180	— 5·55	— 1·48	— 7·03	1·85
20	0·965	0·150	— 6·66	— 1·67	— 8·33	1·80
22	0·990	0·125	— 8·00	— 1·85	— 9·85	1·73
24	1·010	0·105	— 9·52	— 2·00	—11·52	1·65
26	1·025	0·090	—11·10	— 2·30	—13·40	1·57

$i_0 = 1{\cdot}115 \cdot 10^{-5}$ $C' = 5$ $A = 1{\cdot}710 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 10 (Fig. 18, Kurve II).

Zeit Std.	i_0	$i_0 - i$	H	L	ε	$C - t$	$A \cdot 10^{-5}$
2	0·100	1·060	— 0·95	+ 2·04	+ 1·09	— 1·7	1·56
4	0·300	0·860	— 1·16	+ 0·92	— 0·24	0·3	1·25
6	0·500	0·660	— 1·51	+ 0·24	— 1·27	2·3	1·81
8	0·660	0·500	— 2·0	— 0·16	— 2·16	4·3	1·99
10	0·790	0·370	— 2·7	— 0·66	— 3·36	6·3	1·87
12	0·890	0·270	— 3·7	— 1·04	— 4·74	8·3	1·76
14	0·950	0·210	— 4·76	— 1·32	— 6·08	10·3	1·69
16	1·000	0·160	— 6·25	— 1·60	— 7·85	12·3	1·57
18	1·020	0·140	— 7·15	— 1·72	— 8·87	14·3	1·62
20	1·035	0·125	— 8·0	— 1·84	— 9·84	16·3	1·66
22	1·045	0·115	— 8·7	— 1·92	—10·62	18·3	1·72
							1·68

$i_0 = 1{\cdot}160$ $C' = 3{\cdot}7$ $A = 1{\cdot}68 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 11 (Fig. 18, Kurve III).

Zeit Std.	i_0	$i_0 - i$	H	L	ε	$C - t$	$A \cdot 10^{-5}$
2	0·300	0·900	— 1·10	+ 0·92	— 0·18	0·3	1·67
4	0·550	0·650	— 1·54	+ 0·13	— 1·41	0·3	1·64
6	0·750	0·450	— 2·22	— 0·42	— 2·64	4·3	1·63
8	0·815	0·385	— 2·60	— 0·63	— 3·23	6·3	1·94
10	0·950	0·250	— 4·00	— 1·12	— 5·12	8·3	1·62
12	0·990	0·210	— 4·76	— 1·28	— 6·04	10·3	1·71
14	1·025	0·175	— 5·71	— 1·47	— 7·18	12·3	1·72
16	1·050	0·150	— 6·66	— 1·63	— 8·29	14·3	1·73
18	1·065	0·135	— 7·41	— 1·72	— 9·13	16·3	1·78

$i_0 = 1{\cdot}20 \cdot 10^{-5}$ $C' = 1{\cdot}7$ $A = 1{\cdot}72 \cdot 10^{-5}$.

Entsprechend der Konstante C erhöht sich die Leitfähigkeit, wenn man den Wert bei sofortigem Umschalten mit 1 bezeichnet, wie 1:24:3310. Die Tatsache, dass die Konstante $A = \frac{\delta}{\varkappa v w_0}$ in allen Fällen trotz der grossen Verschiedenheit der Anfangsleitfähigkeit konstant ist, beweist, dass es sich tatsächlich um einen rein kataphoretischen Vorgang handelt. Da δ und w_0 konstant sind, muss also das Produkt $\varkappa v$ ebenfalls konstant sein. Die Bedeutung von v geht aus der Gleichung für die kataphoretische, transportierte Flüssigkeitsmenge hervor, sie ist demnach die pro Strom- und Zeitgleichheit transportierte Menge, für die nach FÖRSTER[1]) die Formel gilt:

$$V = \frac{\varepsilon I D}{4\pi\psi\varkappa} \quad \text{oder} \quad \frac{V}{I} = v = \frac{\varepsilon D}{4\pi\psi\varkappa}.$$

Hieraus ergibt sich $v\varkappa = \frac{\varepsilon D}{4\pi\psi}$. Da die auf der rechten Seite stehenden Grössen alle konstant sind, muss also $v\varkappa$ in diesem Falle konstant sein, wie es sich aus den Versuchen ergeben hat. Hierin liegt ein vollständiger Beweis dafür, dass die kathodische Veränderung der Deckschicht ein rein kataphoretischer Vorgang ist.

6. Anodisches Verhalten der kathodisch polarisierten vorformierten Elektrode.

Betrachtet man das anodische Verhalten einer kathodisch vorbehandelten bedeckten Aluminiumanode, so müssen hier, wie oben ausgeführt, prinzipiell dieselben Vorgänge, nur mit umgekehrten Vorzeichen eintreten. An Stelle des kataphoretischen Einpressens von Flüssigkeit tritt kataphoretisches Auspressen des Elektrolyten. Da die Geschwindigkeit des Vorgangs von der Grösse der Konstante C und diese von $\varkappa$ abhängt, muss, da $\varkappa$ sehr viel grösser ist, die Konstante C kleiner, die Geschwindigkeit des Vorgangs also grösser sein. Die Versuche wurden so angestellt, dass eine mit 110 Volt formierte Elektrode zunächst 1 Minute mit 4 Volt kathodisch polarisiert wurde und dann mit $2^1/_2$ Volt anodisch polarisiert und der Stromverlauf mit der Zeit beobachtet wurde. Analog wie bei den kathodischen Versuchen wurden zwischen Beendung der kathodischen Polarisation und Beginn der anodischen Polarisation verschieden lange Pausen eingelegt. Fig. 19 zeigt die erhaltenen Resultate; sie zeigt, dass die Anfangs-

[1]) FÖRSTER, Elektrochemie, S. 123. 1922.

stromstärke von der Rastzeit stark abhängig ist, und zwar ist die Anfangsstromstärke bei der Rastzeit Null am grössten. Trägt man die Werte der drei Kurven bis zur Deckung verschoben, logarithmisch auf (Fig. 20), so sieht man, dass von einer bestimmten Stromstärke an die Kurven praktisch zusammenfallen und rein logarithmisch verlaufen. Es sind offenbar zwei Vorgänge zu unterscheiden, von welchen der eine von der Rastzeit unabhängig, der andere von der Rastzeit stark abhängig ist. Es erscheint nach den Erfahrungen im kathodischen Gebiet gegeben, den von der Rastzeit unabhängigen Anteil auf die rein kataphoretischen Vorgänge, welche durch die oben angeführten Gleichungen beherrscht werden, zurückzuführen. Der von der Rastzeit stark abhängige Anteil lässt sich dadurch erklären, dass bei der kathodischen Polarisation an der Elektrode Wasserstoff entwickelt wird. Dieser Wasserstoff wirkt natürlich anodisch stark depolarisierend, er wird aber beim Rastenlassen der Elektrode durch Lösung und Diffundieren rasch unwirksam werden. Diese Erscheinung stellt also die Wirkung einer kathodischen Gasbeladung dar. Die

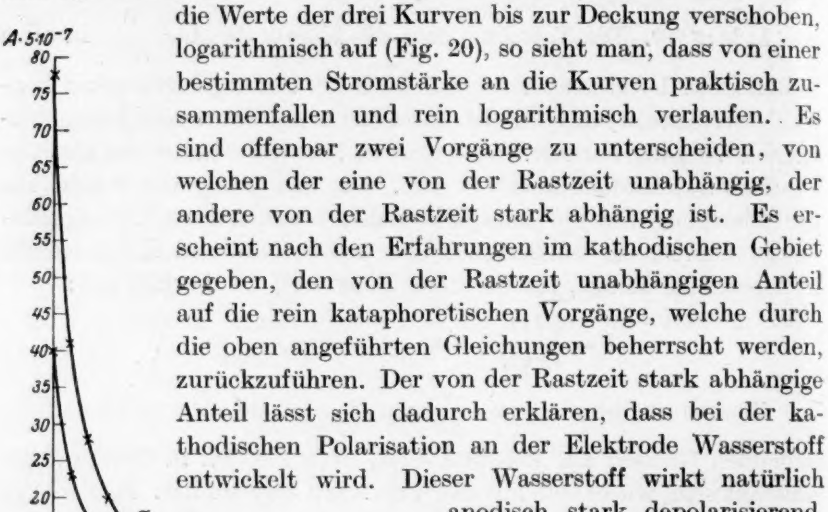


Fig. 19.

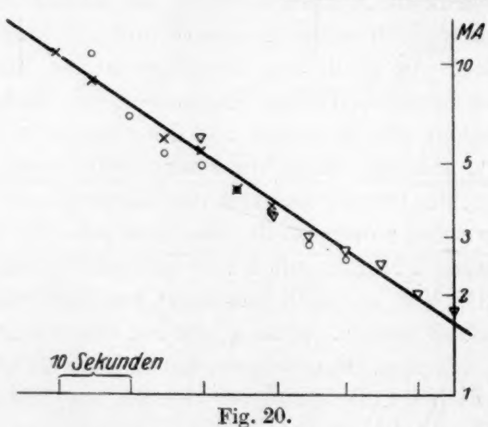


Fig. 20.

Tatsache, dass sich eine kathodische Gasbeladung beim Umschalten elektromotorisch wirksam zeigt, während umgekehrt beim Umschalten

von anodisch auf kathodisch keine Spur einer Polarisation gefunden werden konnte, die Vorgänge sich vielmehr rein kataphoretisch vollziehen, ist ein weiterer starker Beweis dafür, dass Sauerstoff an der Aluminiumanode nicht am Aluminium selbst, sondern am Diaphragma entwickelt wird, und stellt einen bündigen Beweis dafür dar, dass man das Verhalten der Aluminiumanode nicht durch Sperrschichten aus Sauerstoff erklären kann.

7. Über den Stromdurchgang der formierten Aluminiumelektrode und die Funkenspannung von Sperrelektroden.

Einer der wichtigsten Gründe, welche Güntherschulze zur Annahme einer Sauerstoffschicht als die Kapazität bestimmend führte, war die Tatsache, dass bei hohen Spannungen die Erscheinung der Grenzfunkenspannung eintrat. Die hier weiter zu behandelnde Frage ist die, wie sich auf Grund der hier entwickelten Theorie der Sperranode die Erscheinung der Funkenspannung erklären lässt.

Wenn wir eine vorformierte Aluminiumanode mit immer höheren Spannungen belasten, so steigt die durchgehende Strommenge mit der angelegten Spannung. Da der Widerstand der Schicht die Grössenordnung aller anderen Widerstände in einem derartigen Stromkreis weit übersteigt, findet praktisch der gesamte Spannungsabfall in dieser Schicht statt, d. h. die gesamte Stromenergie Ei wird in der Schicht vernichtet und in Wärme umgewandelt, deren grösster Teil durch Leitung an den Elektrolyten und an die Elektrode abgeführt wird; immerhin bewirkt ein Teil eine Erhöhung der Temperatur der Schicht gegenüber der Umgebung. Ist diese Temperaturerhöhung so gross, dass die Flüssigkeit in den Poren zum Sieden kommt, dann muss in den Poren das Phänomen des Simon-Unterbrechers eintreten, es werden sich Dampfblasen bilden, welche den Strom momentan unterbrechen, durch den Wegfall des Stromes wieder verschwinden und diese Erscheinung ist, wie man am Simon-Unterbrecher beobachten kann, von einem lebhaften Funkenspiel begleitet. Bei ungefähr gleicher Dicke der Schicht wird dieses Funkenspiel also bei ungefähr gleicher zugeführter Energie Ei eintreten. Die Stromstärke, welche von der Schicht durchgelassen wird, ist durch das Ohmsche Gesetz $E = iw$ bestimmt.

Wir haben nun Versuche über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes an vorformierten Aluminiumanoden durchgeführt. Sie wurden an vorformierten Elektroden vorgenommen, weil aus den Versuchen

des Abschn. 4 hervorging, dass eine vorformierte Elektrode sich quasi reversibel verhält, d. h. dass an einer vorformierten Elektrode innerhalb kurzer Zeit die Schichtdicke praktisch konstant bleibt. Die Vorformierung wurde für diese Versuche mit möglichst hoher Spannung vorgenommen. Die Tabelle 12 zeigt eine Reihe solcher Versuche, welche mit einer bei 290 Volt 1 bis 2 Tage lang vorformierten Elektrode gewonnen wurden. Die Versuche wurden so angestellt, dass zunächst die Stromstärke bei der höchsten Spannung bestimmt wurde und dann die angelegte Spannung vermindert und die sich sofort einstellenden Werte der Stromstärke notiert wurden. Bei langem Verweilen bei einer niederen Spannung tritt zunächst eine kleine Erhöhung der durchgehenden Stromstärke ein, welche dann längere Zeit konstant bleibt; dann wurde die Spannung wieder erhöht, die so erhaltenen Werte liegen im allgemeinen etwas höher als jene, die bei sinkender Spannung gewonnen wurden. Da der Grössenordnung der Ströme halber verschiedene Messinstrumente zur Verwendung kamen, wurden die Versuche in zwei Reihen bei 290 bis 110 Volt und 90 bis 20 Volt vorgenommen.

Tabelle 12.

Volt	$i \cdot 10^7$				i Mittel $\cdot 10^7$	W Mittel $\cdot 10^{-7}$	$\frac{E^2}{i} \cdot 10^{-9}$
20	3	4	3·5	4	3·55	5·6	1·1
40	8	8	7	7·5	7·55	5·3	2·1
60	11	12	10	11	10·9	5·5	3·2
80	—	17·5	—	15	16·0	5·0	4·0
90	16	19	14	17	16·4	5·5	4·93
110	25	35	25	30	28·2	3·9	4·30
220	90	150	95	125	110	2·0	4·40
290	210	240	200	225	230	1·26	3.65

Da die beiden Versuchsreihen bei sinkender und steigender Spannung sich jeweils nur um einen Absolutbetrag unterscheiden, sind in der Tabelle 12 die Werte bei absteigender Spannung aus verschiedenen Versuchen eingetragen. Spalte 3 enthält das Mittel aus den Versuchen, welche sich auf einige Prozente reproduzierbar erwiesen; in Spalte 4 ist der Widerstand — Spannung durch Stromstärke — und in Spalte 5 der Ausdruck $\frac{E^2}{i}$ eingetragen. Die Resultate der Versuche sind in Fig. 21 so aufgetragen, dass als Abszisse die angelegte Spannung, als Ordinate der ermittelte Widerstand aufgetragen werden. Aus den Zahlen der Tabelle wie aus der graphischen Darstellung ergibt sich,

dass bis ungefähr 90 Volt das OHMsche Gesetz gilt, dass aber bei Spannungen über 90 Volt eine Abweichung vom OHMschen Gesetz eintritt, und zwar steigt der Widerstand linear mit der Spannung, so dass der in Spalte 5 eingetragene Wert $\frac{E^2}{i}$ konstant sein muss.

Eine Theorie dieser Erscheinung lässt sich auf Grund folgender Überlegung geben. Das den Widerstand bedingende Gel hat, wie aus den Ausführungen der Abschn. 4 und 5 hervorgeht, einen schwammartigen Charakter. Dabei wird die Wand der einzelnen Zellen nicht durchweg gleich stark sein, sondern es wird ihre Dicke um einen Mittelwert schwanken, welcher bei einer Gesamtschichtdicke von 10^{-5} cm auf die Grössenordnung 10^{-6} cm veranschlagt werden kann. Nach den Versuchen von JOFFÉ[1]) ist bei dünnen Schichten eines Dielektrikums unter $5\,\mu$ die Durchschlagsspannung konstant und beträgt etwa 10^8 Volt/cm, d. h. eine solche Schicht von 10^{-6} cm wird schon bei einer Spannung von etwa 100 Volt durchschlagen. Es werden also mit steigender Spannung immer häufiger solche Durchschläge in den Poren auftreten, die dadurch gebildeten Öffnungen werden vom Elektrolyten angefüllt und dadurch der für den Elektrolyten wirksame Querschnitt F_0' grösser. Diese Vergrösserung ist der angelegten Spannung proportional. Die Gesamtschichtdicke δ wird nicht geändert, der Widerstand ist $\frac{\delta}{\varkappa c E}$, wo c eine Proportionalitätskonstante für den linearen Zusammenhang zwischen E und F_0' bedeutet. Setzt man diesen Widerstand in das OHMsche Gesetz ein, so erhält man

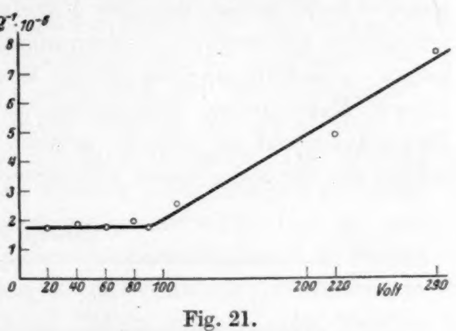


Fig. 21.

$$E = \frac{i\delta}{\varkappa c E} \quad \text{oder} \quad \frac{E^2}{i} = \text{const},$$

wie dies aus den obigen Versuchen hervorgeht.

Für die Funkenspannung wurde oben abgeleitet, dass $E \cdot i$ konstant sein muss. Setzen wir aus der oben abgeleiteten Gleichung den

1) JOFFÉ, Physikal. Ztschr. 28, 991.

Wert von $i = \frac{E^2 \varkappa c}{\delta}$ ein, so muss $E^3 \varkappa \frac{c}{\delta}$ gleich einer Konstante sein. Bei gleicher Vorbehandlung ist c und δ konstant, so dass für die Funkenspannung die Beziehung $E^3 \varkappa = \text{const}$ gilt. Diese Formel lässt sich an Versuchen von GÜNTHERSCHULZE, die er am Aluminium durchführte, prüfen. Die Tabelle 13 enthält in Spalte 1 die Konzentration des Elektrolyten, in Spalte 2 die aus der Konzentration aus den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommenen Leitfähigkeiten, in Spalte 3 die Funkenspannungen und Spalte 4 das Produkt $E^3 \varkappa$. Dieses Produkt erweist sich als konstant. Die Allgemeingültigkeit dieses Gesetzes erhellt daraus, dass der Mittelwert der Konstante für die verschiedenen Elektrolyte — Natronlauge, Kaliumnitrat und Natriumacetat — derselbe ist; der einzige Wert, der herausfällt, ist jener für 1 norm. Natronlauge. Hier ist eine direkte chemische Einwirkung des Elektrolyten auf die Schicht möglich und wahrscheinlich, und diese erklärt die Streuung dieses Versuchswertes.

Tabelle 13.

	c	$\varkappa \cdot 10^4$	E	$E^3 \varkappa \cdot 10^{-4}$
Kaliumazetat	0·05	4·4	495	5·32
	0·5	35·8	265	6·62
	1·0	63·4	220	6·82
Natriumnitrat	0·05	4·6	470	4·74
	0·5	37·1	230	4·50
	1·0	65·9	210	6·05
Natronlauge	0·005	1·1	840	6·40
	0·05	10·0	446	8·80
	0·5	86·9	195	6·41
	1·0	156·6	100	1·56

Mittel: $E^3 \varkappa = 6{\cdot}18 \cdot 10^4$.

Zusammenfassung.

Auf Grund der in unserem Laboratorium gemachten Feststellungen über die Natur der Bedeckungspassivität wurde das Verhalten der Aluminiumanode einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Hierbei wurden folgende Feststellungen gemacht:

Das Zeitgesetz für die Bedeckungspassivität ist im vollen Umfang für den Verlauf der Strom-Zeitkurve gültig. Die von MESERVE gemachte Entdeckung, dass nach einiger Zeit der Abfall der Stromstärke mit der Zeit umgekehrt proportional dem Quadrat der Strom-

stärke vor sich geht, wurde experimentell bestätigt und fügt sich der Gleichung, welche unter Annahme eines Tiefenwachstums der Schicht bei weit vorgeschrittener Bedeckung entspricht:

$$t = B\left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2}\right), \quad \text{wo} \quad B = \frac{\varkappa E F_0'^2 s}{k\,(1-u)}.$$

Diese Feststellung macht die Theorie von GÜNTHERSCHULZE, dass die Sperrwirkung der Aluminiumanode auf einer in der Deckschicht eingelagerten Sauerstoffschicht beruht, sehr unwahrscheinlich. Schon FITCH war zu dem Resultat gekommen, dass man zur Erklärung der Sperrschichtwirkung auf Grund der Sauerstofftheorie eine doppelte Funktion der Schicht, nämlich ein Dielektrikum, das aus Sauerstoff besteht, dem aber eine widerstandbildende Schicht vorgelagert ist, annehmen müsse. Auch MESERVE stellt sich auf den Standpunkt, dass anfangs zwar die Sauerstoffschicht wirksam sei, später aber der Schichtwiderstand selbst eine wesentliche Rolle spielt. Die Bildung einer Sauerstoffschicht könnte nach unseren Feststellungen nur dann eintreten, wenn das Aluminium chemisch passiv wird. Dies ist aber nach dem Verlauf der Strom-Zeitkurven ausgeschlossen. Es wurde deshalb das an der Aluminiumanode sich entwickelnde Gas untersucht und festgestellt, dass dieses in allen Fällen grössere oder kleinere Mengen Wasserstoff enthält. Dies ist im Einklang mit der Theorie der Bedeckungspassivität, weil auch das hoch anodisch beladene Aluminium immer noch chemisch aktiv ist und somit auch als Anode rein chemisch Wasserstoff aus dem Elektrolyten entwickelt. Nach dieser Feststellung ist eine chemische Passivität von Aluminium und somit die Entwicklung des Sauerstoffs an der Anode selbst ausgeschlossen. Der Sauerstoff kann sich nur an dem durch die Hydroxydhaut gebildeten Diaphragma entwickeln, was nach den Feststellungen von GUTHE durchaus möglich ist.

Einen weiteren Einblick in die Erscheinungen gestatteten Versuche über den Verlauf von Widerstand und Kapazität bei Stromdurchgang mit Hilfe einer Glimmlampenanordnung. Nach der Theorie der Glimmlampenschaltung spricht die Glimmlampe nur dann mit Schwingungen an, wenn Kapazität und Widerstand nebeneinander geschaltet sind. Das tatsächlich erfolgte Ansprechen der Glimmlampe beweist also, dass dieselbe Schicht Träger sowohl der Kapazität wie des Widerstands sein muss, wodurch Vorstellungen, wie die von FITCH, einer Kapazität mit vorgeschaltetem Widerstand ausgeschlossen sind. Die zeitliche Verfolgung der Änderung von Kapazität

und Widerstand während der Formierung ergab, dass das Produkt aus Kapazität und Widerstand bald konstant wird. Das Abklingen der Beladung an einer stromlosen, formierten Elektrode mit Hilfe eines Elektronenröhrenvoltmeters ergab einen Potentialabfall gemäss dem Gesetz für die Entladung eines Kondensators über einen Widerstand, solange ein Elektrolyt in der Nähe des Neutralpunktes verwendet wird. In 0·02 norm. Schwefelsäure verläuft der Rückgang anfangs ähnlich, geht dann aber plötzlich schneller. Da diese Schwefelsäure nicht lösend auf die Schicht einwirken kann, führte dies zur Vermutung, dass durch diese schwache Säure eine Peptisierung der Schicht eintrat.

Diese Feststellungen geben folgende Auffassung der Sperrwirkung: Bei anodischer Beladung bedeckt sich die Aluminiumelektrode mit einer gelartigen Schicht eines Aluminiumhydroxyds, welches negativ geladen sein muss und infolge dieser negativen Beladung an die Anode angepresst wird. Aus den Poren dieses Gels wird der Elektrolyt kataphoretisch herausgepresst. Wird die Elektrode kathodisch geschaltet, so muss der entgegengesetzte Vorgang eintreten. Das Gelgerüst wird kataphoretisch mit dem Elektrolyten erfüllt, ausserdem wandern Kationen ein, welche zwar entladen, aber nicht abgefangen werden. Es wurde versucht, auf Grund dieser Vorstellung eine quantitative Theorie der Vorgänge an einer formierten Aluminiumelektrode zu entwickeln. Auf Grund von Ansätzen, welche prinzipiell die gleichen sind, wie sie für die Ableitung der Strom-Zeitkurve bei der Bedeckung abgeleitet wurden, konnte die Formel

$$t = C \mp A\left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2\cdot 3}{i_0}\log\frac{i_0 - i}{i}\right]$$

ermittelt werden, wo $C = N\log\frac{1}{\varkappa}$ und $A = \frac{\delta}{\varkappa v w_0}$ ist. An Stelle der abgeschiedenen Menge k tritt hier die kataphoretisch angeführte Flüssigkeitsmenge v. Für das anodische Verhalten gilt die Gleichung mit dem Pluszeichen, für das kathodische Verhalten die Gleichung mit dem Minuszeichen. Aus der Formel geht hervor, dass die Konstante C, welche ja für die Zeit des Wiederanstiegs massgebend ist, für kleinere Leitfähigkeiten, wie sie nach anodischer Behandlung in der Schicht vorhanden sind, grösser, für grössere Leitfähigkeit, wie sie nach kathodischer Behandlung vorhanden sein müssen, kleiner wird. Es muss demnach der zeitliche Abfall der Stromstärke bei anodischer Polarisation einer kathodisch vorpolarisierten Schicht wesentlich schneller vor sich gehen als umgekehrt. Die Prüfung der Theorie an

Versuchen ergab vollständige Übereinstimmung. Besonders wichtig ist hier die Unabhängigkeit der Konstanten A, welche nach dem Ansatz proportional gleich sein muss $v\varkappa$. Auch bei sehr verschiedenen Anfangsleitfähigkeiten in der Schicht, die durch stromloses Rastenlassen der Elektrode erreicht wurden, blieb A konstant. Die Vorgänge sind nicht vollständig reversibel, wiederholtes anodisches und kathodisches Polarisieren ergibt kleine Änderungen in den Anfangswerten, welche zwanglos auf eine Verdickung des Gelgerüstes bei derartigen Versuchen zurückgeführt werden können, jedoch behält auch dann für jeden Einzelfall die angegebene Gleichung ihre Gültigkeit. Damit ist die kataphoretische Theorie der Aluminiumsperranode experimentell sichergestellt.

Nach dieser Theorie wird die Funkenspannung auf Grund der Erscheinungen des SIMON-Unterbrechers erklärt. Der Funkendurchschlag tritt ein, wenn die Energie, welche in der Schicht in Wärme übergeführt wird, so gross wird, dass der darin enthaltene Elektrolyt zu sieden beginnt. Zur Feststellung der aus dieser Voraussetzung sich ergebenden Gesetzmässigkeiten wurde zunächst die Gültigkeit des OHMschen Gesetzes für eine vorformierte Sperranode untersucht. Es zeigt sich, dass bis ungefähr 100 Volt das OHMsche Gesetz in seiner einfachen Form gilt, dass aber über 100 Volt die Leitfähigkeit der Sperrschicht proportional der angelegten Spannung zunimmt, d. h., dass das OHMsche Gesetz hier die Form $\frac{E^2}{i} = \text{const}$ annimmt. Diese Tatsache erklärt sich dadurch, dass bei Spannungen über 100 Volt die Zellwände der Sperrschicht durchschlagen werden können und dadurch der vom Elektrolyten erfüllte Raum der Sperrschicht proportional der Spannung vergrössert wird, woraus ohne weiteres obige Form der Gleichung für das OHMsche Gesetz resultiert.

Da für die Funkenspannung $E \cdot i$ konstant sein muss, ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Funkenspannung und Leitfähigkeit $E^3\varkappa = \text{const}$, dessen Gültigkeit an Versuchen von GÜNTHERSCHULZE über die Funkenspannung in verschiedenen Elektrolyten bestätigt wurde.

Wien, 6. März 1929.

Über die Siedetemperaturen der Kohlenwasserstoffe.

Von

Boris Nekrassow.

(Eingegangen am 20. 3. 29.)

Es wurde die Möglichkeit bewiesen, die Abhängigkeit der Siedetemperaturen der Kohlenwasserstoffe von der Struktur ihrer Moleküle quantitativ zu charakterisieren mit Hilfe der Einführung von Zahlenäquivalenten für die „aktiven Strukturelemente".

Die Frage über den Einfluss der Struktur auf die Siedetemperatur wurde von vielen Autoren behandelt und am ausführlichsten in den Monographien von MARCKWALD[1]), SMILES-HERZOG[2]) und KAUFFMANN[3]) beleuchtet, wo eine ganze Reihe empirisch gefundener Gesetzmässigkeiten angegeben sind. Das für ihre Ermittlung angewandte Verfahren — die unmittelbare Vergleichung der Siedetemperaturen — ist jedoch im wesentlichen ungenügend und gibt nicht die Möglichkeit, die Frage im allgemeinen zu lösen, d. h., es lässt sich auch nicht annähernd die Siedetemperatur des betreffenden Stoffes ausschliesslich aus seiner Strukturformel berechnen.

Der Nachteil der Methode der unmittelbaren Vergleichung von Siedetemperaturen liegt erstens in der Unmöglichkeit, Verbindungen mit verschiedenen Molekulargewichten zu vergleichen, denn ausser allen anderen Strukturbeeinflussungen werden die Siedetemperaturen solcher Verbindungen vom Molekulargewicht selbst beeinflusst werden. Der zweite und prinzipiell der wichtigste Nachteil der betreffenden Methode ist die Unmöglichkeit, irgendwelche Zahlenäquivalente für die Charakteristik der Konstitutionsbeeinflussungen festzustellen, da bei Zunahme des Molekulargewichts der von ihnen hervorgerufene Effekt abnimmt. Als Folge erscheint der exklusiv qualitative Charakter der gefundenen Gesetzmässigkeiten, die darin bestehen, dass die Verbindungen irgendeines Typus A höher oder niedriger sieden, als die entsprechenden Verbindungen vom Typus B. Endlich besteht

---

[1]) MARCKWALD in GRAHAM-OTTO, Lehrbuch der Chemie I, III. [2]) SMILES-HERZOG, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. Leipzig 1914. [3]) KAUFFMANN, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Stuttgart 1920.

der dritte Nachteil, der aus dem zweiten hervorgeht, in der Unmöglichkeit, Verbindungen mehr oder weniger komplizierten Charakters, in der die Moleküle gleichzeitig mehrere „aktive Strukturelemente“ besitzen, in Betracht zu ziehen[1]). Aus dem Dargelegten ist es klar, dass für die rationelle Behandlung und Verallgemeinerung der Frage, als nötige Voraussetzung die Eliminierung des Einflusses der verschiedenen Molekulargewichte auf die Siedetemperatur erscheint. Das würde sofort die oben angeführten Schwierigkeiten beseitigen und einen Weg zur quantitativen Inangriffnahme der Frage eröffnen.

In der vorhergehenden Arbeit[2]) wurde bewiesen, dass die Siedetemperaturen in den homologen Reihen mittels folgender Formel zur Konstante gebracht werden können:

$$T_s \frac{\sqrt{MR}}{M - MR} = \text{const}, \qquad (1)$$

worin bedeuten:

T_s = die absolute Siedetemperatur,
M = das Molekulargewicht,
MR = die Molekularrefraktion (nach LORENTZ-LORENZ).

Die Grösse der Molekularrefraktion wurde durch die Summierung der Atom- (Gruppen-) Refraktionen berechnet, wobei für das Kohlenwasserstoffskelett der Moleküle unmittelbar optische Äquivalente für die Linie D angewandt wurden ($C = 2{\cdot}418$, $H = 1{\cdot}100$), für die Polargruppen aber die speziell eingeführten „Gruppenäquivalente“, die sich als Regel von den optischen unterscheiden. Die Grössen der Konstanten für verschiedene Reihen unterscheiden sich voneinander, wenn auch nicht besonders scharf, jedoch bedeutend. Namentlich für die Verbindungen der Kohlenwasserstoffklasse, deren Betrachtung die betreffende Abhandlung gewidmet ist, hatten die Konstanten folgende mittleren Werte:

Für die Homologen des Methans . . .	32·7
„ „ „ „ Äthylens . . .	33·7
„ „ „ „ Benzols . . .	32·5.

Indem man annimmt, dass dem Unterschied von jeder Einheit in der Grösse der Konstante (abhängig vom Molekulargewicht der

---

1) Unter „aktivem Strukturelement“ versteht man hier und auch weiterhin das Eigentümliche in der Molekularstruktur, dessen Einfluss die Abweichung einer Verbindung von der mittleren Grösse für die betreffende Klasse zugeschrieben werden darf. 2) B. NEKRASSOW, Z. physikal. Chem. (A) **140**, 342. 1929.

Verbindungen) der Unterschied der Siedetemperaturen von 3° bis 20° entspricht, muss man zugeben, dass sich die obigen Konstanten voneinander zu stark unterscheiden, um von einem mittleren Wert, der gemeinsam für die ganze Kohlenwasserstoffklasse wäre, sprechen zu dürfen. Bei näherer Betrachtung der Frage wurde jedoch beobachtet, dass die Konstanten für Kohlenwasserstoffe verschiedenen Typus auf genügend nahe Werte zurückgeführt werden können, wenn man die Berechnung von MR mit folgenden Äquivalenten durchführt:

$$C = 2{\cdot}00, \quad H = 1{\cdot}00, \quad \text{Doppelbindung} = 1{\cdot}00.$$

Die Acetylenkohlenwasserstoffe, als typische Polarverbindungen, werden mit den letzteren untersucht werden. Ausserdem werden in der betreffenden Abhandlung Kohlenstoffe, die in den Molekülen mehr als einen Zyklus enthalten, nicht untersucht (ausser bicyclischen Terpenen), denn die meisten dieser Verbindungen sieden nicht bei Atmosphärendruck ohne Zersetzung und geben folglich ungenügendes Material zur Prüfung der Strukturfaktoren.

In diesem Falle verliert natürlich MR seinen ursprünglichen Sinn und die Summe von Äquivalenten (plus algebraische Summe der Strukturfaktoren) wird weiter als Σ bezeichnet, so dass die Formel (I) folgenden Ausdruck bekommt:

$$T_s \frac{\sqrt{\Sigma}}{M - \Sigma} = \text{const}^{1)}. \qquad \text{(II)}$$

Die Tabelle 1 zeigt die Übereinstimmung der Konstante in den homologen Reihen von Kohlenwasserstoffen von verschiedenem Typus.

Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen, ist die Übereinstimmung der Konstante in jeder der homologen Reihen genügend. Andererseits stehen die mittleren Werte der Konstante für verschiedene Reihen so nahe zueinander, dass man ohne bedeutenden Fehler den Wert

$$\underline{\text{const} = 29{\cdot}0}$$

als gemeinsam für alle untersuchten Kohlenwasserstoffe annehmen kann.

Bei Zugrundelegung der Formel (II) und der gefundenen mittleren Konstante der Klasse, kann man jetzt zur Bestimmung der Struktur-

1) Auf diese Weise ist die vorliegende Abhandlung keine weitere Entwicklung oder eine genauere Darlegung des vorhergehenden, sondern sie bietet einen unabhängigen Versuch, die Frage von rein empirischer Seite zu betrachten. Eine solche Behandlung der Frage schliesst keineswegs die Möglichkeit aus, die „aktiven Strukturelemente“ in Zukunft mit den vorher angeführten theoretischen Erwägungen zu verbinden.

Tabelle 1[1]).

Verbindungen des Typus $H(CH_2)_n R$.

n	$-CH_3$				$-CH=CH_2$				$-C_6H_5$			
	Σ	M	T_s	const	Σ	M	T_s	const	Σ	M	T_s	const
0	6	16	109	*26·6*	9·5	28	170	*28·3*	21 5	78	353	29·0
1	10	30	185	29·3	13·25	42	226	28·6	25·5	92	384	29·1
2	14	44	229	28·4	17·25	56	268	28·6	29·5	106	409	29·0
3	18	58	274	29·0	21·25	70	313	29·6	33·5	120	431	28·9
4	22	72	309	29·0	25·25	84	337	29·0	37·5	134	453	28·9
5	26	86	342	29·0	29·25	98	368	29·0	41·75	148	474	28·6
6	30	100	371	29·0	33·25	112	396	29·0	46·0	162	493	28·8
7	34	114	399	29·1	37·25	126	421	29·0	50·25	176	506	28·6
8	38	128	423	29·0	41·25	140	445	29·0	54·5	190	535	29·2
9	42	142	446	28·9	45·5	154	471	29·2				
10	46·25	156	467	29·0								
11	50·5	170	488	29·0	54·0	182	504	29·0				
12	54·75	184	507	29·0								
13	59·0	198	526	29·0								
14	63·25	212	544	29·0								
15	67·5	226	561	29·1								
16	71·75	240	576	28·9								
17	76·0	254	590	29·0								
18	80·25	268	603	28·9								
				28·98				29·00				28·90

einflüsse mittels bestimmter Zahlenwerte übergehen. Jede Korrektion wird additiv in Σ eintreten, und da die Formel (II) den Einfluss des Molekulargewichts eliminiert, muss die Grösse der Korrektion für alle in Betracht gezogenen Verbindungen unverändert bleiben. Das Kriterium der richtigen Wahl des Äquivalents für ein „aktives Strukturelement" ist natürlich die Möglichkeit, mittels dieses Zahlenwertes alle jenen Verbindungen, in deren Moleküle das betreffende aktive Strukturelement vorhanden ist, zur mittleren Konstante der Klasse zu bringen. In der Tabelle 2 sind die beim Umrechnen einer grossen Anzahl Kohlenwasserstoffe (316 Verbindungen) entdeckten aktiven Strukturelemente und die dabei ermittelten Zahlenäquivalente, welche additiv in den Wert Σ eintreten, gesammelt.

Obgleich die Grösse Σ für die betreffende Verbindung ihrer Molekularrefraktion nicht gleich ist, kann man doch kaum daran zweifeln, dass Σ eine unmittelbare Beziehung zum Eigenvolum der Moleküle hat. Wenn es der Fall ist, so entspricht jede Strukturkorrektion mit dem Zeichen + irgendeiner relativen Zunahme des Eigenvolumens (und der Verminderung der Siedetemperatur) und die mit dem

[1]) Bezüglich der bei der Berechnung angewandten Korrektionen siehe unten Tabelle 2.

Tabelle 2. Konstitutionskorrektionen (σ).

A. Allgemeine Korrektionen.

Aktives Strukturelement	σ
Jedes Atom des Kohlenstoffs in der Moleküle über zehn	+ 0·25
Jede Gruppe $=CH_2$ (bei doppelter Bindung)	+ 0·25

B. Offene Ketten.

Aktives Strukturelement	σ
Jede Gruppe $-CH_3$ beim tertiären Atom C	+ 0·25
Jede Gruppe $-CH_3$ beim quaternären Atom C	+ 0·50
Jede Gruppierung $=\overset{\vert}{C}-\overset{\vert}{C}=$.	− 0·50
Allenkohlenstoff $=C=$	− 0·75

Gruppe C_6H_5 und C_6H_{11} bei tert. und quat. Atomen C

Tert. C		Zahl der Gruppen $-CH_3$ dabei	Quat. C	
C_6H_5	C_6H_{11}		C_6H	C_6H_{11}
+ 0·75	+ 0·25	0	+ 2·50	+ 1·50
+ 0·50		1		+ 0·75
± 0·00	± 0·00	2	+ 0·75	+ 0·25
		3	± 0·00	− 0·25

C. Zyklen.

Aktives Strukturelement	σ
Jedes tertiäre Atom C[1])	+ 0·75
Jedes quaternäre Atom C[2])	+ 1·75
Bicyclische Terpene mit doppelter Bindung im Zyklus	+ 1·00
Benzolring (Form. v. KEKULE)	+ 0·50
Gruppe $-CH=CH-$ unmittelbar mit dem Benzolring verbunden[3]) . .	− 0·75
Jede Ortolage zweier CH_3-Gruppen im Benzol und Cyclohexan	− 0·50
Das Fulvenskelett $\begin{matrix} CH=CH \\ \vert \\ CH=CH \end{matrix} \!\!> C=C <$	− 1·75

Alicyclische Verbindungen[4]).

Zahl der C-Atome im Zyklus	Gesättigter Zyklus σ	Ungesättigter Zyklus σ
3	+ 0·75	
4	+ 0·25	+ 1·00
5	± 0·00	+ 0·50
6	± 0·00	± 0·00
7	− 0·75	± 0·00
8	− 1·00	− 0·50
9	− 1·00	

Anhäufung von C_2H_5-Gruppen im Benzolringe.

Anzahl von C_2H_5	3	4	5	6
σ	+ 0·50	+ 1·00	+ 2·00	+ 3·00

---

[1]) Für den Cyclopropan, wenn beim tertiären Kohlenstoffatom CH_3 steht, wird die Korrektion nicht eingeführt. [2]) Für den Cyclopropan, wenn beim quaternären C zwei Gruppen CH_3 stehen, ist die Korrektion 1·25. [3]) Wahrscheinlich muss dieselbe Korrektion auch für alicyclische Verbindungen eingeführt werden. [4]) In bicyclischen Terpenen werden diese Korrektionen nicht eingeführt.

Zeichen — einer Abnahme (und der Zunahme der Siedetemperatur) im Vergleich mit den Verbindungen, die ohne Korrektionen zur Berechnung herangezogen wurden (zum Beispiel mit den normal gesättigten Kohlenwasserstoffen von C_4 bis C_{10}).

Unter tertiärem versteht man ein Kohlenstoffatom, das unmittelbar mit einem Wasserstoffatom und drei verschiedenen Kohlenstoffatomen $\left(c—\overset{c}{\underset{H}{C}}—c\right)$ verbunden ist, unter quaternärem dasjenige, das mit vier verschiedenen Kohlenstoffatomen $\left(c—\overset{c}{\underset{c}{C}}—c\right)$ verbunden ist. Auf diese Weise kann das Kohlenstoffatom, welches in einer mehrfachen Bindung teilnimmt, weder auf den einen, noch auf den anderen Fall bezogen werden.

Alle in der Tabelle 2 gesammelten Strukturkorrektionen sind streng additiv und schliessen einander nicht aus.

Für die Verbindungen, die in den Molekülen mehr als einen Zyklus enthalten, können vorläufig einige Strukturelemente angedeutet werden, die eine Zunahme der Siedetemperatur hervorrufen und folglich die Einführung negativer Korrektionen fordern. Solche Strukturelemente sind dem Anschein nach:

a) Die unmittelbare Verbindung zweier Zyklen nach dem Typus $a > C—C < a_1$, wo a und a_1 Zyklen der Fettreihe oder Benzolringe sind.

b) Die Kondensation der Benzolringe miteinander oder des Benzols mit den alicyclischen Verbindungen.

c) Verbindungen des Typus $R(CH_2)_nR$, worin $R = C_6H_5$ oder C_6H_{11}.

Als Beispiele der Berechnung von Verbindungen, die gleichzeitig mehrere aktive Strukturelemente enthalten, werden weiter unten die Berechnungen für Pinen und Sabinen angeführt $\left(\text{nach der Formel: } T_s = 29{\cdot}0 \frac{M - \Sigma}{\sqrt{\Sigma}}\right)$.

Pinen.

```
   3.6.             4.
CH=C(CH3)—CH
 |     5. /    |
 |  CH3C.CH3   |
 |      |      |
CH2———CH———CH2
        4.
```

$M = 136.$

T_s ber. $= 428°.$

T_s beob. $= 429°.$

Strukturelemente	σ
1. Kohlenstoffatome	$10 \cdot 2{\cdot}00 = 20{\cdot}00$
2. Wasserstoffatome	$16 \cdot 1{\cdot}00 = 16{\cdot}00$
3. Doppelte Bindung	$1 \cdot 1{\cdot}00 = 1{\cdot}00$
4. Tert. Atome C im Zyklus	$2 \cdot 0{\cdot}75 = 1{\cdot}50$
5. Quat. Atom C im Zyklus	$1 \cdot 1{\cdot}75 = 1{\cdot}75$
6. Doppelte Bindung im *By*-Zyklus	$1{\cdot}00$
	$\Sigma = 41{\cdot}25$

Sabinen.

$$\begin{array}{l} \overset{4.}{CH_2 - CH} - \overset{3.}{C} = \overset{7.}{CH_2} \\ \overset{6.}{(CH_3)_2CHC} - CH_2 - CH_2 \\ \quad\ \ 5. \end{array}$$

$M = 136.$
T_s ber. $= 438^\circ$.
T_s beob. $= 438^\circ$.

Strukturelemente	σ
1. Kohlenstoffatome	$10 \cdot 2{\cdot}00 = 20{\cdot}00$
2. Wasserstoffatome	$16 . 1{\cdot}00 = 16{\cdot}00$
3. Doppelte Bindung	$1 \cdot 1{\cdot}00 = 1{\cdot}00$
4. Tert. Atom C im Zyklus	$1 \cdot 0{\cdot}75 = 0{\cdot}75$
5. Quat. Atom C im Zyklus	$1 \cdot 1{\cdot}75 = 1{\cdot}75$
6. Zwei Gruppen CH_3 beim tert. Atom C ausser Zyklus . .	$1 \cdot 0{\cdot}50 = 0{\cdot}50$
7. Gruppe $=CH_2$	$1 \cdot 0{\cdot}25 = 0{\cdot}25$
	$\Sigma = 40{\cdot}25$

Die allgemeinen Resultate der Anwendung von Korrektionen aus der Tabelle 2 für die Berechnung der Kohlenwasserstoffe verschiedener Typen sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Resultate der Berechnung.

Typus der Kohlenwasserstoffe	Zahl der genommenen Verbindungen	Abweichungen T_s ber. von T_s beob.		In Grenz.
		0°—5°	6°—10°	>10°
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	49	41	4	4
Kohlenwasserstoffe mit offener Kette und doppelten Bindungen	58	39	14	5
3-, 4-, 5-, 7-, 8-, 9-gliedrige alicyclische Verbindungen und bycyclische Terpene	65	53	9	3
6-gliedrige alicyclische Verbindungen	64	57	7	0
Benzolderivate	80	71	7	2
Total	316 100%	261 82·6%	41 13·0%	14 4·4%

Alle Angaben über Verbindungen, für welche das berechnete T_s mehr als 10° von dem in der Literatur gegebenen T_s abweicht, sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Wie aus den Angaben der Tabelle 4 ersichtlich ist, hängen in einigen Fällen die Abweichungen zweifellos von den unberechneten Struktureinflüssen ab (z. B. für den Hexamethyläthan), in anderen Fällen jedoch (z. B. für den n-Hexadecene) ist Ungenauigkeit der Literaturangaben wahrscheinlich.

Die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins solcher Ungenauigkeiten bezüglich der Siedetemperaturen ist überhaupt ziemlich gross, denn meistenteils wird der

Tabelle 4. Abweichungen mehr als 10°.

Strukturformel	Σ	M	const	T_s ber.	T_s Lit.	Δ
$(CH_3)_3C.C(CH_3)_3$	37·00	114	29·9	368	379	− 11
$C_2H_5CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)_2$	42·75	142	27·9	440	423	+ 17
$(CH_3)_2CH$ / iso C_5H_{11} $>CH.CH(CH_3)_2$	52·00	170	28·1	475	461	+ 14
$(n-C_3H_7)_2CH.CH(C_3H_7-n)_2$	59·00	198	27·1	527	493	+ 34
$CH_2=CH.CH_2.CH=CH.CH_3$	24·25	82	30·1	340	353	− 13
$(CH_3)_2CH.CH=C(CH_3)_2$	29·50	98	30·0	365	376	− 11
$CH_2=C(CH_3)(CH_2)_2C(CH_3)=CH_2$	32·50	110	30·1	395	410	− 15
$(CH_3)_2C=CH.C(CH_3)=CH.C_2H_5$	35·50	124	28·0	430	416	+ 14
$n-C_{14}H_{29}CH=CH_2$	66·75	224	28·3	560	547	+ 13
$CH_2=C-C=CH_2$ / CH_2-CH_2 (Ring)	22·75	80	28·0	349	338	+ 11
$1, 2, 3\,(CH_3)_3C_5H_6$ [illegible] -4	47·75	154	28·0	449	431	+ 18
$1-CH_3.C_5H_7(C_3$[illegible]$-2-3$	51·75	168	26·1	471	425	+ 46
$C_6H_5-CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3)_2$	47·25	162	28·0	486	470	+ 16
$(C_2H_5)_2.C<^{C_4H_9-\text{iso}}_{C_6H_5}$	61·75	204	28·4	528	515	+ 13

Druck, bei dem die Bestimmung stattgefunden hat, nicht angegeben, es werden auch nicht die verschiedenen nötigen Korrektionen (für die Genauigkeit des Thermometers usw.) eingeführt, manchmal wird die Konstante mit einem Stoff, der ungenügend gereinigt ist, bestimmt (im Prozess der vorläufigen Reinigung des Zwischenprodukts, um ihn in die weiteren synthetischen Reaktionen einzuführen). Alle diese Umstände führen dazu, dass sich die Angaben verschiedener Autoren als Regel voneinander unterscheiden.

Aus dem dargelegten Material ist ersichtlich, dass die angewandte Methode einer Zahlencharakteristik der Struktureinflüsse im allgemeinen eine richtige Stellung der Frage ergibt. Obwohl die Additivität des Einflusses verschiedener aktiver Strukturelemente natürlich nur annähernd ist, kann man jedoch bei grösserer Genauigkeit der Literaturangaben für die Siedetemperaturen auf die Möglichkeit einer entsprechenden Genauigkeit der Strukturkorrektionen und auf die Erfindung neuer, mit grosser Präzision verbundener, Strukturelemente rechnen.

Zum Schluss muss man bemerken, dass für alle jene Stoffkonstanten, für die der mathematische Zusammenhang mit der Siedetemperatur bekannt ist (z. B. für Verdampfungswärmen), die Frage analog dem von uns ausgearbeiteten werden kann, wie es in der vor-

liegenden Abhandlung für die Siedetemperaturen selbst gemacht worden ist, und auf diese Weise können die Werte der betreffenden Konstante unmittelbar mit der Struktur des entsprechenden Moleküls verglichen werden.

Zusammenfassung.

Es wurde bewiesen, dass auf Grund der empirisch ermittelten Formel $T_s = \text{const} \frac{M - \Sigma}{\sqrt{\Sigma}}$, wo M das Molekulargewicht und Σ die Summe einiger Zahlenäquivalente ist, die Siedetemperaturen der Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Typus annähernd (gewöhnlich mit einem Fehler nicht mehr als 5°) berechnet werden können, indem man ausschliesslich von ihren Strukturformeln ausgeht. Die angewandte Methode gibt die Möglichkeit, den Einfluss der Strukturelemente der Moleküle auf ihre Siedetemperatur zahlenmässig zu behandeln.

Vorliegende Arbeit wurde in der physikalisch-chemischen Abteilung des Wissenschaftlich-chemischen Forschungsinstituts zu Moskau ausgeführt und wird fortgesetzt, wobei die Polarverbindungen von demselben Standpunkt aus in Betracht gezogen werden sollen.

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. N. Schilow für sein lebhaftes Interesse an meiner Arbeit zu danken.

Moskau, Technische Hochschule.

März 1929.

Die Bestimmung des Laugebindevermögens der wichtigsten Zuckerarten.

Von

Paul Hirsch und Rudolf Schlags.

(Aus dem Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie Frankfurt a. M.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 3. 29.)

Die Säureeigenschaften der Zucker sind so schwach, dass sie den seitherigen Messmethoden nur schwer zugänglich waren. Durch Anwendung einer neuen, auf Leitfähigkeitsmessungen beruhenden Methode konnten wir die Alkalibindung der Zucker in wässeriger Lösung weit genauer verfolgen, als es bisher möglich war. Es wird damit eine genaue Erfassung der Säurewirksamkeit der Zucker zu analytischen Zwecken in den Bereich des Durchführbaren gerückt. Wir sind so auch zu neuen Aufschlüssen über die Säurenatur der Zucker gelangt.

I. Die seitherigen Messungen über die Säurenatur der Zuckerarten.

In der Literatur herrscht eine gewisse Unklarheit bezüglich der Säuredissoziationskonstanten der Zuckerarten. Im Landolt-Börnsteinschen Tabellenwerk (Auflage 1923) werden für Arabinose, Galaktose, Mannose, Laktose, Maltose und Raffinose die elektrometrisch bestimmten Werte von Michaelis und Rona angeführt, während für Glucose, Fructose und Saccharose die von den gleichen Autoren in der gleichen Arbeit ermittelten Werte nicht angegeben werden. Für die letztgenannten drei Zucker werden Zahlen von H. Euler für 0° und von Th. Madsen für 18°, 25° und 40° angeführt. Bezüglich der Werte von Madsen wird auf die bereits erwähnte Arbeit von Michaelis und Rona[1]) verwiesen. Michaelis und Rona führen jedoch als Werte von Madsen für Glucose, Fructose und Saccharose nur Zahlen für 18° an mit dem Hinweis: „Umrechnung der Zahlen nach H. Euler“[2]). Schlägt man nun die zitierte Arbeit von Euler auf, so findet man dort nur folgenden Satz: „Madsen gibt für die Dissoziationskonstante der *d*-Glucose bei 18° den Wert $K = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$, für *d*-Fructose $K = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$ an.“ Greift man endlich auf die Originalarbeit von Madsen zurück, so findet man nicht die in die spätere Literatur übergegangenen Werte der Dissoziationskonstanten selbst,

---

[1]) L. Michaelis und P. Rona, Biochem. Ztschr. **49**, 232. 1913. [2]) H. Euler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1) **39**, 344. 1906.

sondern Werte der Hydrolysenkonstanten für einige beliebige Temperaturen, aus denen erst durch Interpolation und Umrechnung die ersteren ermittelt werden können. Es ist also nicht ersichtlich, von wem und wie die schliesslich in die Landolt-Börnsteinschen Tabellen aufgenommenen Werte berechnet sind. Wir nehmen zunächst eine Sichtung der vorliegenden Messungen vor.

C. Kullgren hat im Arrheniusschen Laboratorium festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat durch Natriumhydroxyd verkleinert wird, wenn Rohrzucker in der Lösung vorhanden ist, und dass Rohrzucker sich daher wie eine schwache Säure verhält[1]). E. Cohen[2]) studierte diese Erscheinung an Rohrzucker, Invertzucker, Glucose und Fructose. Y. Osaka[3]) berechnete mit Hilfe einer komplizierten Gleichung aus den fünf Versuchsreihen Cohens mit verschiedenen Glucosekonzentrationen in guter Übereinstimmung den Wert der Dissoziationskonstante zu $5{\cdot}9 \cdot 10^{-13}$. Eine Auswertung der Versuchsreihen Cohens an Fructose, Saccharose und Invertzucker, welche auf die gleiche Weise möglich gewesen wäre, ist nicht erfolgt. Th. Madsen[4]) bestimmte die Veränderung, welche die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch Natronlauge beim Zusatz von Saccharose, Glucose und Fructose bei verschiedenen Temperaturen erfährt. Äthylacetat und Natronlauge wurden in $^1/_{40}$ norm. Konzentration angewandt, Saccharose und Glucose in etwa 0·1 norm., Lävulose in etwa 0·06 norm. Konzentration. Die Reaktion zwischen äquivalenten Mengen Äthylacetat und Natronlauge verläuft bei Abwesenheit von Zucker nach der Formel der bimolekularen Reaktion. Nach der gleichen Formel berechnet Madsen auch die Reaktionskonstante bei Gegenwart von Zucker. Er findet gut konstante k-Werte. Dem Verhältnis der k-Werte beim Versuch mit Zucker und dem Versuch ohne Zucker setzt er direkt gleich den Bruchteil der Natronlauge, der noch frei ist. Hieraus berechnet er dann die Hydrolysenkonstante K des Zuckers. Hierbei wird stillschweigend die Voraussetzung gemacht, dass von der jeweils noch nicht in Natriumacetat umgewandelten Natronlaugemenge während des ganzen Versuchsablaufs ein konstanter Bruchteil an Zucker gebunden ist. Diese Näherungsannahme ist dann zulässig, wenn der Zuckerüberschuss so gross ist, dass die Konzentration des nicht in das Natriumsalz umgewandelten Zuckers

[1]) Zitiert nach Y. Osaka, Z. physikal. Chem. **35**, 673. 1900. [2]) E. Cohen, Z. physikal. Chem. **37**, 69. 1901. [3]) Y. Osaka, loc. cit. [4]) Th. Madsen, Z. physikal. Chem. **36**, 290. 1901.

während des Versuchsablaufs praktisch konstant bleibt. Diese Forderung ist bei den Versuchen MADSENS wohl hinreichend erfüllt. Die Interpolation und Umrechnung der von MADSEN gewonnenen Werte, von der oben schon die Rede war, haben wir selbst nochmals durchgeführt. Wir interpolieren zunächst die Werte für 18°, 25° und 40°. Für die Dissoziationskonstante des Wassers, k_w, setzen wir die von MICHAELIS[1]) angegebenen Werte:

für	18°	25°	40°
$k_w \cdot 10^{14} =$	0·74	1·27	3·80

Tabelle 1. Aus den Versuchen MADSENS berechnete Dissoziationskonstanten, multipliziert mit 10^{13}.

	18°	25°	40°
Saccharose . . .	1·4	2·2	4·9
Glucose	4·3	5·9	11·7
Fructose	7·7	10·2	17·4

Über kryoskopische Untersuchungen von Natronlauge-Zuckermischungen liegt eine Mitteilung von H. EULER[2]) vor. Er bestimmte den Gefrierpunkt der Mischung: 10 cm³ 1 norm. Glucose + 10 cm³ 1 norm. $NaOH$, so dass die Konzentration beider Stoffe in der Mischung 0·5 norm. war[3]). EULER berechnete aus der Gefrierpunktserniedrigung die Dissoziationskonstante. Er gibt folgende Resultate an: für *d*-Fructose $K = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$, für *d*-Glucose $K = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$. Naturgemäss beziehen sich diese Werte auf etwa 0°.

Untersuchungen, die auf der elektrometrischen Bestimmung der Hydroxylionenkonzentration mittels der Wasserstoffelektrode beruhen, stammen von L. MICHAELIS und P. RONA[4]). Um den Schwierigkeiten zu entgehen, die ein etwaiges Diffusionspotential hervorbringt, wurde die Natronlauge höchstens bis zu einer Konzentration von 0·03 norm. angewandt und der Lösung stets noch KCl bis zu einem Gehalt von 0·1 norm. zugefügt. Die Messungen wurden bei 17° bis 18° ausgeführt. Die Zuckerkonzentrationen bewegten sich zwischen 0·05 norm. und 0·5 norm. „Es wurde versucht, durch Probieren denjenigen elektrolytischen Dissoziationsgrad des Natriumsalzes zu finden,

[1]) L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration, Teil I, S. 23. Berlin 1922. [2]) H. EULER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, **344**. 1906. [3]) Nicht 1 norm. wie bei LANDOLT-BÖRNSTEIN, S. 1129, angegeben ist. [4]) L. MICHAELIS und P. RONA, Biochem. Ztschr. **49**, 232. 1913.

bei dem die Konstanz der k-Werte für verschiedene Konzentrationen der zu messenden Säure am besten ist.“ Die durch Einführung des Dissoziationsgrades bewirkte Änderung der Konstanten fiel jedoch in die Fehlergrenzen, so dass eine sichere Angabe über die Dissoziationsgrade nicht erhalten wurde. Für die Dissoziationskonstanten wurden folgende Werte erhalten:

Arabinose . .	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-13}$	Saccharose . . .	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-13}$
Glucose . . .	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$	Lactose	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-13}$
Galaktose . .	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-13}$	Maltose	$18{\cdot}0 \cdot 10^{-13}$
Fructose . . .	$8{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$	Raffinose . . .	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$
Mannose . . .	$10{\cdot}9 \cdot 10^{-13}$		

Nach dem Vorbild von MICHAELIS und RONA wurde die Dissoziationskonstante der Glucose bei 25° von J. GROOT[1]) bestimmt. Er fand $k = 8{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$.

Ein weiterer interessanter Beitrag zur Frage der Säurenatur der Zucker stammt von J. GROOT[1]). Er untersuchte die Geschwindigkeit der Rotationsänderung, welche Glucose in wässeriger Lösung durch $NaOH$ und KOH erfährt. Er fand die Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von der Laugekonzentration in Einklang mit der Annahme, dass die Umlagerung am Glucosation angreift. Er konnte unter dieser Annahme aus seinen Geschwindigkeitskonstanten die Hydrolysenkonstante der Glucose berechnen und fand für 25° C im Mittel 0·0149. Hieraus erhält er, indem er die Wasserdissoziationskonstante zu $1{\cdot}27 \cdot 10^{-14}$ annimmt[2]), die Dissoziationskonstante der Glucose zu $k = 8{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$. Beim Einsetzen des von ihm selbst gefundenen Wertes $k_w = 1{\cdot}35 \cdot 10^{-14}$ (25° C) erhält er $K = 9{\cdot}05 \cdot 10^{-13}$.

II. Gang der Untersuchung.

Die von uns in Anwendung gebrachte Methode ist die von P. HIRSCH[3]) unlängst unter dem Namen „Leitfähigkeitsanalyse“[4]) empfohlene. Ihr wesentlicher Vorzug besteht darin, dass sie die Säurewirksamkeit auch sehr schwacher Säuren zu erfassen gestattet, weil die Messungen bei Anwesenheit von viel freiem Alkali ausgeführt werden können.

Wir betrachten eine Säure HS, die in rein wässeriger Lösung mit einem Überschuss von Natronlauge vermischt wird. Die Konzen-

[1]) J. GROOT, Biochem. Ztschr. 180, 346. 1927. [2]) Vgl. S. 389. [3]) P. HIRSCH, Z. analyt. Chem. 68, 160. 1926. [4]) Im Gegensatz zur schon länger geübten „Leitfähigkeitstitration“.

tration der angewandten Natronlauge, bezogen auf das Endvolumen, sei a. Die entstehende Konzentration an Natriumsalz NaS sei x und die verbleibende Konzentration an freier Natronlauge $a - x$. Das Äquivalentleitvermögen der Titernatronlauge bei Abwesenheit von HS sei in der angewandten Konzentration gleich Λ_T. In der Mischung von $NaOH$ und HS sei das Äquivalentleitvermögen von $NaOH$ gleich Λ_{NaOH}, das von NaS sei Λ_{NaS}. Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ der Mischung setzt sich zusammen aus der für die restliche Natronlauge und der für das gebildete Natriumsalz. Man erhält:

$$1000\,\varkappa = a \cdot \Lambda_{NaOH} - x(\Lambda_{NaOH} - \Lambda_{NaS}). \qquad (1)$$

Für das spezifische Leitvermögen $\varkappa_T$ der angewandten Natronlauge gilt $1000\,\varkappa_T = a \cdot \Lambda_T$. Der „Leitfähigkeitsabfall", den die Mischung gegenüber der reinen Natronlauge aufweist, ist:

$$\Delta\varkappa = \varkappa_T - \varkappa = \frac{1}{1000}[a(\Lambda_T - \Lambda_{NaOH}) + x(\Lambda_{NaOH} - \Lambda_{NaS})]. \qquad (2)$$

Wir halten a fest und lassen die Menge von HS und damit x sich ändern. Sind Λ_{NaOH} und Λ_{NaS} von x unabhängig, so sind alle Grössen ausser x und $\varkappa$ Konstanten, und es besteht zwischen x und $\varkappa$ eine lineare Abhängigkeit. Immer aber ist, so lange in der Lösung nur x sich ändert, der Zusammenhang zwischen $\varkappa$ und x ein eindeutiger, so dass man den Wert von x für jeden beobachteten Wert von $\varkappa$ aus einer Kurve ablesen kann. Die Anwendung der Methode erfordert nicht, dass die zu untersuchende Säure im Überschuss der Natronlauge quantitativ in ihr Salz übergeführt wird. Es genügt, wenn bei der angewandten Natronlaugekonzentration ein bestimmter Bruchteil der Säuremenge in das Salz übergeht. Wir haben diesen Fall im folgenden bei den Zuckern zu erörtern.

Es ist schon von Trey[1]) und Kullgren[2]) beobachtet worden, dass die Leitfähigkeit von Natronlauge durch Zusatz von Zucker bedeutend verkleinert wird. Wir stellten zunächst fest, dass man wohl definierte und sehr gut reproduzierbare Leitfähigkeitsabfälle messen kann. Sodann führten wir Messungsserien aus, bei denen die angewandte Natronlaugekonzentration konstant gehalten und die Zuckermenge variiert wurde. Die analytische Brauchbarkeit des Leitfähigkeitsabfalls wird für reine Glucoselösungen dargetan. Weiterhin soll aus dem in Natronlauge bewirkten Leitfähigkeitsabfall die von einer bekannten

---

[1]) Trey, Z. physikal. Chem. **22**, 424. 1897. Zitiert nach Y. Osaka, loc. cit.

[2]) Kullgren, Bihangtill, K. Svenska Vet. Akad. Handl. **24**, II, Nr. 3. 1898. Zitiert nach E. Cohen, loc. cit.

Zuckermenge gebundene Menge Natronlauge ermittelt werden, um daraus näheren Aufschluss über die Säurenatur der Zucker zu erhalten.

Bei den seitherigen Bestimmungen der Zuckerdissoziationskonstanten wurde entweder die unvollständige Dissoziation der Zuckersalze ganz vernachlässigt oder es wurden Schätzungswerte für den Dissoziationsgrad eingesetzt. Michaelis und Rona schätzen den Dissoziationsgrad der Zuckersalze für ihre Versuche zu 0·8 und legen diesen Wert ihren Rechnungen zugrunde. Wir werden nicht mit Schätzungswerten arbeiten, sondern das Äquivalentleitvermögen der Zuckersalze für unsere Versuchsbedingungen, durch welches ja der Dissoziationsgrad gegeben ist, selbst bestimmen. Über den Zahlenwert des Dissoziationsgrades bzw. des Äquivalentleitvermögens der Zuckersalze brauchen wir also keine Annahme einzuführen. Wir kommen mit der weniger weitgehenden Annahme aus, dass die Äquivalentleitfähigkeiten der Natronlauge und des Zuckersalzes innerhalb der Messungsserien konstant sind. Diese Annahme schliesst die Forderung in sich, dass auch die Zuckermoleküle und -ionen in den angewandten Konzentrationen keinen merkbaren Einfluss auf Λ_{NaOH} und Λ_{NaS} ausüben. Diese Forderung ist wohl eigentlich nicht erfüllt, mässige Abweichungen davon üben jedoch nur geringen Einfluss auf die Resultate unserer Berechnungen aus. Es ist noch zu bemerken, dass auch bei Michaelis und Rona stillschweigend die Konstanz des Dissoziationsgrades der Natronlauge vorausgesetzt wird.

Λ_T ist direkt messbar. Weiter ist Λ_T der Anfangswert von Λ_{NaOH} in unseren Messungsserien, bei denen zu einer Natronlauge bestimmter Konzentration steigende Mengen Zucker gesetzt werden. Wenn nun unserer Annahme gemäss Λ_{NaOH} innerhalb der Messungsserie konstant bleibt, ist also $\Lambda_{NaOH} = \Lambda_T$. Die meisten Schwierigkeiten bereitet Λ_{NaS}. Eine Lösung, die nur das Natriumsalz eines Zuckers enthielt, und an der man das Äquivalentleitvermögen des Zuckersalzes direkt bestimmen könnte, lässt sich natürlich nicht herstellen, da ja das Salz sofort zum grossen Teil hydrolytisch zerfallen würde. Wir verfahren folgendermassen. Wir versetzen Natronlauge von der in Frage kommenden Stärke mit einem bedeutenden Zuckerüberschuss, so dass ein möglichst grosser Teil der Natronlauge gebunden wird, und bestimmen in dieser Lösung die Leitfähigkeit. Weiterhin bestimmen wir die Konzentration der frei gebliebenen Natronlauge in dieser Lösung. Dies geschieht mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode, deren Potential gegen die Lösung gemessen wird (p_H=Messung). Auf Grund

einer besonderen Untersuchung über den Zusammenhang zwischen der Konzentration der freien Natronlauge und dem Potential der Wasserstoffelektrode in Salzlösungen entsprechender Stärke sind wir dann in der Lage, aus dem gemessenen Potential der Wasserstoffelektrode in der zu untersuchenden Zuckerlösung die Konzentration der freien Lauge in dieser Lösung zu entnehmen. Unter Verwendung des bekannten Wertes von $\Lambda_{NaOH} = \Lambda_T$ können wir dann auch die spezifische Leitfähigkeit dieser freien Lauge berechnen. Durch Subtraktion der spezifischen Leitfähigkeit der freien Lauge von der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit der ganzen Lösung erhalten wir sodann die spezifische Leitfähigkeit des Zuckersalzes, dessen Konzentration nun ebenfalls als Differenz der Konzentrationen der angewandten und der freien Natronlauge bekannt ist. Konzentration und spezifische Leitfähigkeit des Zuckersalzes ergeben uns den gesuchten Wert Λ_{NaS} seiner Äquivalentleitfähigkeit.

Wir haben jetzt alle Grössen, die wir für die Auswertung der Gleichung (2) benötigen. Für $\Lambda_T = \Lambda_{NaOH}$ erhalten wir daraus:

$$x = \frac{1000 \cdot \Delta \varkappa}{\Lambda_{NaOH} - \Lambda_{NaS}}. \qquad (3)$$

Die gebundene und die freie Natronlauge sind jetzt bekannt und damit auch die pro Mol Zucker gebundene Menge Natronlauge. Die pro Mol einer Säure gebundenen Mole Natronlauge hat P. HIRSCH[1]) mit ϑ bezeichnet. Er hat den Zusammenhang dieser Grösse mit der Wasserstoffstufe p_H und den Dissoziationskonstanten der Säure untersucht. Trägt man ϑ gegen p_H in einem Koordinatensystem auf, so erhält man die ϑ-Kurve, die den einfachsten und klarsten Überblick über das acidimetrische Verhalten einer Substanz gibt. Aus den bekannten Werten der gebundenen und der freien Natronlauge für unsere Natronlauge-Zuckermischungen können wir ϑ und p_H ermitteln und daraus die ϑ-Kurve zeichnen. Durch ein besonderes Verfahren werden daraus die Dissoziationskonstanten erhalten.

III. Messung des Abfalls, den die Leitfähigkeit von Natronlauge durch Zuckerzusätze erfährt.

Sämtliche Leitfähigkeitsmessungen wurden bei 25° C in einem Thermostaten vorgenommen. Der Apparat hielt bei sorgfältiger Handhabung die Temperatur auf $^1/_{50}°$ bis $^1/_{100}°$ konstant. Wir stellten

[1]) P. HIRSCH, Acidimetrische Studien usw., Diss., Frankfurt a. M. 1923. Sowie Biochem. Ztschr. 147, 433. 1924.

mindestens 5 Minuten vor der endgültigen Ablesung an der WHEATSTONEschen Brücke das ungefähre Tonminimum im Telephon ein. Die endgültige Ablesung konnte dann sehr rasch ausgeführt werden. Die Versuche wurden in einem U-förmigen Elektrodengefäss[1]) ausgeführt. Die Kapazität dieses Elektrodengefässes war ziemlich gross, so dass die Zuleitungswiderstände nicht berücksichtigt zu werden brauchten. Die Elektroden wurden in bestimmter Höhe fest eingestellt und die Kapazität änderte sich dann innerhalb mehrerer Monate nicht um das geringste. Sämtliche Lösungen wurden mit destilliertem Wasser hergestellt, das zur Vertreibung der Kohlensäure $^1/_4$ Stunde gekocht und in verschlossener Flasche erkalten lassen worden war.

Die Leitfähigkeit der angewandten reinen Natronlauge spielt für unsere Untersuchungen eine grosse Rolle.

Tabelle 2.
In der Literatur angegebene Äquivalentleitfähigkeiten[2]).

Autor:	KOHLRAUSCH	FOSTER	HEYDWEILLER	BRAY u. HUNT
0·1 norm. *NaOH*	183	195·4	195·2	—
0·2 „ *NaOH*	178	—	187·2	—
0·5 „ *NaOH*	172	174·1	173·8	—
0·2 „ *HCl*[3])	342	—	—	380·2

Die Werte von KOHLRAUSCH sind zum Teil graphisch interpoliert. Wir rechnen die Werte auf 25° C um mit Hilfe der Formel:

$$\varkappa_{25} = \varkappa_{18} \cdot [1 + 7c].$$

Für $c \cdot 10^4$ benutzten wir die folgenden Werte von ARRHENIUS[4]):

	NaOH	*HCl*
0·1 norm.	202	153
0·5 „	202	152

Tabelle 3.
Auf 25° C umgerechnete Äquivalentleitfähigkeiten.

Autor:	KOHLRAUSCH	FOSTER	HEYDWEILLER	BRAY u. HUNT
0·1 norm. *NaOH*	208·9	223·0	222·8	—
0·2 „ *NaOH*	203·2	—	213·7	—
0·5 „ *NaOH*	196·3	198·7	198·4	—
0·2 „ *HCl*	378·5	—	—	380·2

[1]) KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl. Leipzig und Berlin 1916. [2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. 1923. KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte. 1916. [3]) Zum Vergleich. [4]) LANDOLT-BÖRNSTEIN.

Bei der Bestimmung der Leitfähigkeit der Natronlauge ist besondere Sorgfalt auf die Fernhaltung der Kohlensäure zu legen.

Wir führten selbst derartige Messungen aus und verfuhren hierbei folgendermassen: 250 g aus Natrium hergestelltes Natriumhydroxyd von Merck wurden in 300 cm³ destilliertem Wasser gelöst und in einem Glaszylinder aus Jenenser Glas längere Zeit stehen gelassen. Die Kohlensäure setzt sich in dieser starken Lauge sehr vollständig als Natriumcarbonat zu Boden[1]). Die reine Lauge wurde von dem Niederschlag abgehoben. Sie wurde auf Kohlensäure geprüft durch Neutralisieren auf Phenolphthaleinumschlag und nachfolgende Titration auf Methylorangeumschlag. Es konnte so in der starken Lauge keine titrierbare Menge Kohlensäure gefunden werden. Weiterhin wurde in der starken Lauge eine Bestimmung der Kieselsäure durch Wägung nach Abrauchen mit Salzsäure vorgenommen. Die hierbei gefundene Kieselsäuremenge war so gering, dass sie nur 0·72‰ der Natronlauge als Na_2SiO_3 bihden konnte. Das Na_2SiO_3 beteiligt sich wahrscheinlich auch noch an der Leitfähigkeit, so dass die hierdurch bewirkte Verminderung der Leitfähigkeit der Natronlauge noch kleiner als 0·72‰ war. Die starke Lauge wurde mit ausgekochtem destilliertem Wasser auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt. Zur Titerherstellung wurde zunächst eine 0·2 norm. Salzsäure mittels Methylorange gegen geglühte Soda genau eingestellt. Auch die Leitfähigkeit dieser Salzsäure wurde gemessen und gut übereinstimmend mit den Literaturangaben gefunden. Die verdünnten Natronlaugen wurden dann gegen diese Salzsäure eingestellt. Die in Tabelle 4 angegebenen Zahlen sind durch wiederholte Messungen gewonnen. Die einzelnen Ablesungen an der 1000-teiligen Brücke stimmten sämtlich noch in der ersten Stelle nach dem Komma überein.

Tabelle 4. Selbst gemessene Leitfähigkeitswerte von Natronlauge und Salzsäure bei 25° C.

Lösung	$\varkappa \cdot 10^2$	Äquivalentleitvermögen Λ_T
0·2 norm. *HCl*	7·583	379·2
0·1 „ *NaOH*	2·208	220·8
0·2 „ *NaOH*	4·230	211·5
0·25 „ *NaOH*	5·221	208·8
0·5 „ *NaOH*	9·855	197·1

[1]) S. P. L. Sörensen, Biochem. Ztschr. **21**, 168. 1909. Fussnote.

Die beste Übereinstimmung mit den der Literatur entnommenen Zahlen zeigt von unseren Werten der für 0·2 norm. *HCl*. Er liegt zwischen dem nach Kohlrausch und dem von Bray und Hunt. Unsere an Natronlauge erhaltenen Werte sind hingegen um 6 bis 12‰ niedriger als die auf 25° C bezogenen von Foster und von Heydweiller. Der in unserer Natronlauge festgestellte Kieselsäuregehalt reicht nicht aus zur Erklärung dieser Abweichungen. Möglicherweise sind sie auf Fehler bei der Umrechnung der Literaturwerte von 18° auf 25° C zurückzuführen. Bei der Auswertung der im folgenden zu beschreibenden Versuche haben wir die in Tabelle 4 verzeichneten Äquivalentleitfähigkeiten benutzt.

Die angewandten Natronlaugelösungen waren im allgemeinen nicht genau $^1/_{10}$, $^1/_4$ oder $^1/_2$ norm. Ihre genaue Stärke wurde aus ihrer Leitfähigkeit und dem Äquivalentleitvermögen berechnet nach

$$n = \frac{1000 \cdot \varkappa_T}{\Lambda_T}.$$

Wir verwandten reinste käufliche Zuckerpräparate, und zwar *d*-Glucose „wasserfrei", *d*-Fructose und Saccharose von Kahlbaum, Lactose von Merck, Maltose „chem. pur. cryst." von Schuchardt. Alle zeigten die richtige optische Drehung. Der Wassergehalt wurde teils durch vorsichtiges Trocknen bei 80° bis 90° C bestimmt[1]), teils durch Destillation mit Xylol. Der Gewichtsverlust der Glucose „wasserfrei" von Kahlbaum betrug bei der angegebenen Art des Trocknens 0·12%, der der Saccharose nur 0·026%. Maltose und Lactose enthielten 1 Molekül Kristallwasser pro Molekül Zucker. Dieses Kristallwasser wurde dadurch berücksichtigt, dass bei den Einwaagen das Molekulargewicht dieser beiden Zucker gleich 360·2 angenommen wurde. Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung mittels Fehlingscher Lösung ergaben die sämtlichen Zuckerpräparate, mit Ausnahme der Maltose, gute Werte. Wir prüften Maltosepräparate von de Haën, Kahlbaum und Schuchardt. Die gravimetrische Bestimmung mittels Fehlingscher Lösung nach der Vorschrift von Wein ergab bei sämtlichen Präparaten in 0·5 g Substanz übereinstimmend statt 0·475 g Maltose nur 0·428 g. Wir glauben trotz der Abweichung bei der gravimetrischen Bestimmung das angewandte Präparat als rein betrachten zu dürfen, und halten eine Nachprüfung der Weinschen Maltosetabelle für erforderlich.

---

[1]) Vgl. B. Tollens, Kurzes Lehrbuch der Kohlehydrate, S. 173. Leipzig 1914.

Versuche von mehr orientierendem Charakter wurden auch an Dextrin und Stärke ausgeführt. Das verwendete Dextrinpräparat war schwach gelb gefärbt. Wassergehalt 10·2%; $\alpha_D = 156°$ für wasserfreie Substanz. Das verwendete Stärkepräparat war lösliche Stärke, „Amylum solubile", von Merck. Wassergehalt 13·3%.

Die genau abgewogenen Zuckermengen wurden in einem geeichten 50- oder 100-cm³-Kolben in Wasser aufgelöst, mit der anzuwendenden Menge Natronlauge versetzt und dann bei 15° C mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Zunächst wurde durch einige Vorversuche festgestellt, dass unter den anzuwendenden Versuchsbedingungen sich die Leitfähigkeit unserer Natronlauge-Zuckermischungen innerhalb 2 Stunden so gut wie nicht veränderte. Besonders wenn man eine bestimmte Wartezeit von der Mischung bis zur Messung festhält, kann man damit rechnen, wohldefinierte und reproduzierbare Werte zu erhalten. Bei den folgenden Leitfähigkeitsmessungen verging vom Mischen der Zuckerlösung mit der Lauge bis zur Ablesung stets ungefähr $^1/_2$ Stunde. Bei wiederholter Herstellung der gleichen Mischung liessen sich immer gut übereinstimmende Werte erzielen. Grössere Veränderungen der Leitfähigkeit treten auf, wenn man die Mischungen längere Zeit stehen lässt. Sämtliche Konzentrationsangaben beziehen sich auf das Volumen der fertigen Mischung. Die Konzentration der zur Mischung verwandten Natronlauge war doppelt so gross, als die in der Mischung schliesslich vorhandene. Zu jeder Messungsreihe wurde auch ein Versuch nur mit Natronlauge ausgeführt, derart, dass eine Mischung der entsprechenden Menge Natronlauge mit nur Wasser ohne Zucker gemessen wurde. Aus dieser Messung wurde mit Hilfe des in Tabelle 4 angegebenen Äquivalentleitvermögens der Natronlauge die genaue Konzentration der Lauge in den Mischungen berechnet. Die angewandten Zuckerkonzentrationen sind in Mol pro Liter angegeben und mit Z bezeichnet. Die Konzentration 1 norm. bedeutet z. B. bei Glucose 180·10 g wasserfreie Substanz im Liter, bei Saccharose 342·18 g wasserfreie Substanz im Liter. Bei Dextrin und Stärke ist den Konzentrationsangaben der Rest ($C_6H_{10}O_5$) zugrunde gelegt; die Angabe 1 norm. bedeutet hier demnach 162·08 g wasserfreie Substanz im Liter.

Mit Glucose wurden Messungsserien in $^1/_{10}$, $^1/_4$ und $^1/_2$ norm. Natronlauge ausgeführt, mit den übrigen Zuckerarten nur in $^1/_4$ norm. Natronlauge. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5 wiedergegeben. $\varkappa$ ist die spezifische Leitfähigkeit der Mischungen.

In der ersten Zeile stehen in der Tabelle jeweils die Werte für den Versuch ohne Zucker, mit nur Natronlauge. Durch Subtraktion der $\varkappa$-Werte der Mischungen von dem der reinen Natronlauge erhalten wir leicht die Leitfähigkeitsabfälle $\Delta \varkappa$.

Tabelle 5. **Leitfähigkeit der Zucker-Natronlaugemischungen.**

Z	Werte von $\varkappa \cdot 10^2$ für etwa $^1/_4$ norm. Natronlauge				
	Glucose	Fructose	Saccharose	Lactose	Maltose
0·000	5·297	5·193	5·267	5·267	5·199
0·025	4·838	4·772	4·804	4·715	4·568
0·050	4·418	4·354	4·372	4·194	3·997
0·075	4·036	3·948	3·989	3·740	3·498
0·100	3·666	3·563	3·653	3·321	3·056
0·125	3·335	3·196	3·356	2·943	2·671
0·150	3·029	2·882	3·107	2·599	2·368
0·175	2·742	2·590	2·870	2·314	2·105
0·200	2·482	2·323	2·671	2·071	1·879
0·225	2·273	2·086	2·487	1·865	1·729
0·250	2·088	1·844	2·341	1·699	1·594

Glucose in $^1/_{10}$ norm. $NaOH$		Glucose in $^1/_2$ norm. $NaOH$		Stärke in $^1/_4$ norm. $NaOH$		Dextrin in $^1/_4$ norm. $NaOH$	
Z	$\varkappa \cdot 10^2$	Z	$\varkappa \cdot 10^2$	Z	$\varkappa \cdot 10^2$	Z	$\varkappa \cdot 10^2$
0·00	2·224	0·00	9·973	0·0000	5·215	0·0000	5·264
0·02	1·938	0·05	8·973	0·0242	4·997	0·0225	5·120
0·04	1·677	0·10	8·075	0·0485	4·859	0·0449	4·925
0·06	1·453	0·15	7·225	0·0727	4·692	0·0674	4·799
0·08	1·268	0·20	6·451	0·0970	4·506	0·0898	4·632
0·10	1·124	0·25	5·714	0·1212	4·323	0·112	4·437
		0·30	5·065	0.1454	4·203	0·135	4·300
		0·35	4·467	0·1696	4·038	0·157	4·194
		0·40	3·928	0·1939	3·894	0·180	4·056
		0·45	3·485	0·2181	3·756	0·202	3·931
		0·50	3·127	0·2424	3·619	0·225	3·799

Trägt man den Zusammenhang zwischen zugesetzter Zuckermenge und Leitfähigkeitsabfall graphisch auf, so erhält man Kurven, die im Anfang fast geradlinig verlaufen, mit steigender Zuckerkonzentration aber mehr und mehr abbiegen.

Um die Möglichkeit der analytischen Verwendung des durch die Zucker bewirkten Leitfähigkeitsabfalls in Natronlauge zu prüfen, wurde von Lösungen reiner Glucose, deren Konzentration dem Untersucher unbekannt war, der Leitfähigkeitsabfall in etwa $^1/_{10}$, $^1/_4$ oder $^1/_2$ norm. Natronlauge bestimmt und die zugehörigen Glucosegehalte aus der entsprechenden Kurve entnommen. Es kamen zwei nicht ge-

trocknete Glucosepräparate von Kahlbaum und von Merck zur Verwendung. Der Wassergehalt wurde berücksichtigt.

In der Tabelle 6 sind die Mengen als Gramm in 100 cm³ Lösung angegeben. G' ist die abgewogene Menge des Präparats, G ist die eingewogene Menge abzüglich Wasser. Der Wassergehalt des Präparats von Kahlbaum betrug 0·12%, der des Präparats von Merck 1·36%. x ist der aus der Kurve abgelesene Glucosegehalt. Die letzte Spalte gibt die Abweichung zwischen G und x in Prozent an.

Tabelle 6. **Probeanalysen.**

Präparat	$\Delta\varkappa \cdot 10^2$	G'	G	x	Δx in Proz.
1. $^1/_{10}$ norm. $NaOH$; $\varkappa_T \cdot 10^2 = 2{\cdot}218$.					
Kahlbaum	0·983	1·529	1·527	1·505	— 1·4
Kahlbaum	0·741	1·040	1·039	1·032	— 0·7
Merck	0·684	0·952	0·939	0·935	— 0·4
Kahlbaum	0·666	0·904	0·903	0·905	+ 0·2
2. $^1/_4$ norm. $NaOH$; $\varkappa_T \cdot 10^2 = 5{\cdot}297$.					
Kahlbaum	2·922	3·829	3·824	3·830	+ 0·2
Merck	2·182	2·614	2·578	2·571	— 0·3
Kahlbaum	1·694	1·881	1·879	1·882	+ 0·2
3. $^1/_2$ norm. $NaOH$; $\varkappa_T \cdot 10^2 = 9{\cdot}973$.					
Kahlbaum	4·395	4·699	4·693	4·690	— 0·1
Merck	3·430	3·553	3·505	3·490	— 0·4

Diese Versuche zeigen, zunächst für reine Glucoselösungen, dass unter Verwendung der erhaltenen Kurven eine Bestimmung unbekannter Zuckerkonzentrationen mit guter Genauigkeit möglich ist.

IV. Ermittelung der Konzentration der freien Natronlauge mit Hilfe der Wasserstoffelektrode.

Bei der Bestimmung von Λ_{NaS} haben wir mit der Gegenwart von Natrium-Zucker-Salz und von überschüssigem freiem Zucker zu rechnen. Wie weit der überschüssige freie Zucker einen Einfluss auf das Potential der Wasserstoffelektrode ausüben wird, ist schwer zu sagen. Man darf erwarten, dass er als neutrales Molekül direkt kaum auf die Potentiale einwirken wird. Er könnte, besonders in grösserer Konzentration durch Veränderung der Natur des Lösungsmittels Wasser, einen gewissen Einfluss ausüben. Das Natrium-Zucker-Salz wird auf die Potentiale eine sogenannte Salzwirkung aus-

üben. Direkt mit bestimmten Konzentrationen an Zucker-Salz können wir diese Salzwirkung natürlich nicht studieren. Man kann jedoch vermuten, dass verschiedene Salze sich in dieser Hinsicht ähnlich verhalten. Wir stellten darum zunächst die Beziehung zwischen Potential der Wasserstoffelektrode und Natronlaugekonzentration in entsprechend konzentrierten Lösungen verschiedener anderer Salze fest.

Ebenso wie die Leitfähigkeitsmessungen wurden auch die folgenden Versuche sämtlich bei 25° C ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde der ganze Arbeitsraum auf dieser Temperatur gehalten. Da dies bereits einige Stunden vor der Messung geschah, hatte bei der Messung auch die Apparatur diese Temperatur angenommen. Die Salzkonzentrationen wurden ähnlich gewählt wie sie bei später zu beschreibenden Bestimmungen des Äquivalentleitvermögens vorlagen, meistens 0·09 und 0·24 norm. Die Salzlösungen wurden mit steigenden Mengen einer 0·2 norm. Natronlauge versetzt und jeweils das Potential einer eingetauchten Wasserstoffelektrode abgelesen. Die Potentialmessung geschah nach der von L. MICHAELIS[1]) angegebenen Versuchsanordnung. Als Zwischenflüssigkeit diente gesättigte KCl-Lösung, die Flüssigkeitsverbindung wurde mittels eines Agar-KCl-Hebers hergestellt, das ist ein Heber, der mit einem an KCl gesättigten Agargel gefüllt ist. Die Elektrode gab konstante Potentialeinstellung. Als Gegenelektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode. Vor und nach jeder Messungsreihe mit einer neuen Salzlösung wurde die Kalomelelektrode gegen das „Standardacetatgemisch" geeicht (alles bei 25° C). Die angegebenen Potentialwerte sind auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen.

Schleimsäure (Präparat von Kahlbaum) löste sich bei genauer Neutralisation vollständig in Wasser. Die von Kahlbaum bezogene Gluconsäurelösung enthielt nicht unbeträchtliche Mengen an Lacton. Die bei Zimmertemperatur neutralisierte Lösung wurde so lange auf dem Wasserbad erhitzt und nachneutralisiert, bis sie nach dem Abkühlen nicht mehr sauer reagierte. Beim Neutralpunkt zeigte die Lösung eine Trübung. Die so insgesamt titrierte Menge, berechnet als Gluconsäure, betrug 48% des Ausgangspräparats.

Für eine bestimmte Natronlaugeendkonzentration sind die Unterschiede der Potentialwerte in den verschiedenen Salzlösungen nicht gross, auch für die zwei verschiedenen Konzentrationen. Die ange-

[1]) L. MICHAELIS, „Die Wasserstoffionenkonzentration", Berlin 1914, sowie „Praktikum der Physikalischen Chemie", Berlin 1921.

Tabelle 7. **Potential der Wasserstoffelektrode bei 25° C in Salzlösungen mit verschiedenem Natronlaugezusatz.** s = molare Konzentration der zugefügten freien Natronlauge, bezogen auf das Endvolumen der Lösung. π_h = Potential der Wasserstoffelektrode in der Lösung.

s	π_h	s	π_h
0·09 norm. *NaCl*-Lösung		0·24 norm. *NaCl*-Lösung	
0·0049	— 0·6779	0·0049	— 0·6789
0·0095	— 0·6941	0·0095	— 0·6938
0·0261	— 0·7212	0·0261	— 0·7204
0·0400	— 0·7318	0·0400	— 0·7308
0·09 norm. Natriumazetatlösung		0·24 norm. Natriumazetatlösung	
0·0049	— 0·6797	0·0049	— 0·6781
0·0095	— 0·6969	0·0095	— 0·6958
0·0261	— 0·7229	0·0333	— 0·7293
0·0400	— 0·7335	0·0400	— 0·7327
0·09 norm. Natriumtartratlösung		0·24 norm. Natriumtartratlösung	
0·0049	— 0·6759	0·0049	— 0·6733
0·0095	— 0·6940	0·0182	— 0·7086
0·0261	— 0·7201	0·0261	— 0·7188
0·0400	— 0·7302	0·0400	— 0·7293
0·067 norm. Lösung von sekundärem schleimsaurem Natrium		0·1 norm. Lösung von gluconsaurem Natrium	
0·0033	— 0·6700	0·0049	— 0·6758
0·0065	— 0·6862	0·0095	— 0·6930
0·0182	— 0·7118	0·0261	— 0·7197
0·0286	— 0·7228	0·0400	— 0·7307

wandten Salze zeigen alle nahezu das gleiche Verhalten, auch die Natriumsalze von Schleimsäure und Gluconsäure, deren Moleküle grosse Ähnlichkeit mit den Zuckermolekülen aufweisen. Wir dürfen also annehmen, dass die Wasserstoffelektrode auch in der Lösung des Natriumsalzes eines Zuckers sich ebenso verhält. In der Tabelle 8 ist das Mittel der an den acht verschiedenen Salzlösungen für bestimmte Natronlaugekonzentrationen erhaltenen Potentialwerte angegeben. So weit die Werte an den einzelnen Lösungen nicht gemessen sind, wurden sie graphisch interpoliert.

Wir haben hiermit rein empirisch und ohne theoretische Voraussetzungen für unsere bestimmte Versuchsanordnung den Zusammen-

hang zwischen der Konzentration der freien Natronlauge und dem Potential der Wasserstoffelektrode festgestellt. Wir können danach durch Messung des Potentials der Wasserstoffelektrode die Konzentration der freien Natronlauge in unseren Lösungen ermitteln. Die einzige dabei notwendige Voraussetzung ist die, dass die durch das Zucker-Salz auf die Wasserstoffelektrode ausgeübte Neutralsalzwirkung die gleiche wie die der anderen Salze ist. Unsere Bestimmungen sind auch z. B. nicht beeinflusst durch Diffusionspotentiale. Wir können aus dem Potential der Wasserstoffelektrode wie üblich, p_H den negativen Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität, berechnen und hieraus weiterhin p_{OH}, welches entsprechend dem negativen Logarithmus der Hydroxylionenaktivität bedeutet. Hirsch hat festgestellt[1]), dass in Lösungen, deren Salzgehalt $< {}^1/_{10}$ norm. war, bei 18° C folgende Formel angewandt werden konnte:

$$p_{OH} = p_{(NaOH)} + p_\delta,$$

wo $p_{(NaOH)}$ der negative Logarithmus der Konzentration der freien Natronlauge ist und p_δ ein logarithmischer Ausdruck für den Dissoziationsgrad (bzw. den scheinbaren Dissoziationsgrad) der Natronlauge. p_δ wurde dabei zu 0·165 gefunden. Die gleiche Formel lässt sich auf unsere gefundenen mittleren Potentialwerte anwenden. Wir setzen dabei $p_H = -\frac{-\pi_h}{0{\cdot}0591}$ und $p_{OH} = -\log k_w - p_H = 13{\cdot}895$[2]) $- p_H$. Die erhaltenen Werte für p_δ zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8.

s	π_h	p_H	p_δ
0·0049	—0·6774	11·46	0·115
0·0095	—0·6948	11·76	0·11
0·0182	—0·7105	12·02	0·135
0·0261	—0·7209	12·20	0·11
0·0333	—0·7274	12·31	0·12
0·0400	—0·7313	12·37	0·13

p_δ ist konstant. Mittel $p_\delta = 0{\cdot}120$; der nach $p_\delta = -\log \delta$ sich hieraus berechnende scheinbare Dissoziationsgrad der Natronlauge ist $\delta = 0{\cdot}76$.

1) Biochem. Ztschr. 147, 460. 1924. 2) L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, S. 23. 1922.

V. Bestimmung des Äquivalentleitvermögens der Natriumsalze der Zucker, sowie der Gluconsäure und der Schleimsäure für 0·1 und 0·25 norm. Lösungen bei 25°.

Beispiel: Konzentration der Lösung an Glucose 0·5 norm., an $NaOH$ etwa 0·1 norm. Gemessen wurde:

Die spezifische Leitfähigkeit der reinen Natronlauge $\varkappa_T = 2{\cdot}203 \cdot 10^{-2}$
Die spezifische Leitfähigkeit der Mischung . . . . $\varkappa = 0{\cdot}5503 \cdot 10^{-2}$
Das Potential der Wasserstoffelektrode in der Mischung . . . . $\pi_h = -0{\cdot}6810$

Sämtliche in diesem Abschnitt mitgeteilten Potentialwerte wurden als Mittel aus je zwei bis drei gut übereinstimmenden Messungen gewonnen.

Aus π_h ergibt sich nach Abschn. IV die Konzentration der freien Natronlauge in der Lösung zu $s = 0{\cdot}00560$ norm. Aus $\varkappa_T$ ergibt sich mit Hilfe von Λ_T (Tabelle 4) die genaue Konzentration der angewandten Natronlauge zu $a = 0{\cdot}09977$ norm. Die gebundene Natronlauge ist $x = a - s = 0{\cdot}09417$ norm. Wie bereits auf S. 393 angegeben, setzen wir $\Lambda_{NaOH} = \Lambda_T$ und erhalten so für den Leitfähigkeitsanteil der freien Natronlauge in der Mischung $\varkappa_{NaOH} = s \cdot \frac{\Lambda_T}{1000} = 0{\cdot}1236 \cdot 10^{-2}$. Der Anteil der Leitfähigkeit der Mischung, der dem gebildeten Zucker-Salz zukommt, ist dann $\varkappa_{NaS} = \varkappa - \varkappa_{NaOH} = 0{\cdot}4267 \cdot 10^{-2}$. Endlich ist $\Lambda_{NaS} = \frac{\varkappa_{NaS} \cdot 1000}{x} = 45{\cdot}3$.

Die so erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengestellt.

Tabelle 9. Bestimmung des Äquivalentleitvermögens der Zuckersalze, die in $^1/_{10}$ norm. Natronlauge gebildet wurden, bei 25° C.

Z	π_h	$\varkappa_T \cdot 10^2$	$\varkappa \cdot 10^2$	s	x	Λ_{NaS}
			Glucose.			
0·25 norm.	— 0·7034	2·203	0·6986	0·0134	0·0864	47
0·5 „	— 0·6810	2·203	0·5503	0·0056	0·0942	45·3
			Fructose.			
0·25 norm.	— 0·6856	2·202	0·6634	0·0070	0·0930	55·3
0·5 „	— 0·6596	2·202	0·5409	0·0024	0·0973	50·1
			Saccharose.			
0·25 norm.	— 0·7193	2·189	0·8574	0·0248	0·0743	42
0·5 „	— 0·7014	2·203	0·5796	0·0124	0·0874	35

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Z	π_h	$\varkappa_T \cdot 10^2$	$\varkappa \cdot 10^2$	s	x	Λ_{NaS}
			Lactose.			
0·25 norm.	— 0·6935	2·189	0·5754	0·0090	0·0901	42
0·5 „	— 0·6677	2·189	0·4148	0·0033	0·0958	36
			Maltose.			
0·25 norm.	— 0·6918	2·202	0·5922	0·0085	0·0912	44
0·5 „	— 0·6650	2·202	0·4437	0·0030	0·0967	39
			Stärke.			
0·110 norm.	— 0·7466	2·202	1·714	0·072	0·028	43
			Dextrin.			
0·198 norm.	— 0·7423	2·202	1·435	0·061	0·039	23
0·287 „	— 0·7362	2·202	1·207	0·048	0·052	29

Tabelle 10.

Bestimmung des Äquivalentleitvermögens der Zuckersalze, die in $^1/_4$ norm. Natronlauge gebildet wurden, bei 25° C.

Z	π_h	$\varkappa_T \cdot 10^2$	$\varkappa \cdot 10^2$	s	x	Λ_{NaS}
			Glucose.			
0·3 norm.	— 0·7308	5·186	1·781	0·0389	0·210	46
0·5 „	— 0·7044	5·215	1·305	0·0139	0·236	43·0
			Fructose.			
0·3 norm.	— 0·7104	5·212	1·645	0·0176	0·232	55·1
0·5 „	— 0·6807	5·212	1·253	0·0055	0·244	46·6
			Saccharose.			
0·3 norm.	— 0·7422	5·186	2·041	0·0607	0·188	41
0·4 „	— 0·7329	5·215	1·668	0·0423	0·207	38
0·5 „	— 0·7260	5·215	1·437	0·0323	0·217	35
0·6 „	— 0·7189	5·215	1·244	0·0245	0·225	33
0·7375 „	— 0·7118	5·261	1·067	0·0186	0·233	29
1·2292 „	— 0·6925	5·261	0·609	0·0088	0·243	17·5
			Lactose.			
0·3 norm.	— 0·7242	5·186	1·431	0·0301	0·218	37
0·4 „	— 0·7091	5·215	1·153	0.0167	0·233	35
0·6 „	— 0·6902	5·215	0·874	0·0080	0·242	29
			Maltose.			
0·3 norm.	— 0·7180	5·215	1·389	0·0237	0·226	40
0·5 „	— 0·6960	5·215	1·009	0·0100	0·240	33
			Stärke.			
0·290 norm.	— 0·7614	5·215	3·319	0·128	0·122	53
0·484 „	— 0·7539	5·215	2·520	0·096	0·154	34
			Dextrin.			
0·287 norm.	— 0·7652	5·212	3·385	0·149	0·101	28
0·449 „	— 0·7547	5·261	2·719	0·090	0·153	43

Von gewissem Interesse war es nun noch, zum Vergleich mit dem Äquivalentleitvermögen der Zuckersalze dasjenige von gluconsaurem und schleimsaurem Natrium kennen zu lernen, mit welchen Salzen im vorhergehenden schon gearbeitet worden ist. Bei diesen Salzen war die Bestimmung des Äquivalentleitvermögens sehr einfach, weil nicht bei Gegenwart von freiem Alkali gemessen werden musste.

Tabelle 11.

	Konzentration der Lösung	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$	Äquivalent-leitvermögen Λ_{NaS}
Gluconsaures Natrium	0·1 norm.	7·164	71·64
„ „	0·25 „	15·785	63·14
Sekundäres schleimsaures Natrium .	0·1 „	6·610	66·10
„ „ „ .	0·25 „	14·177	56·71

Die bei gleichgehaltener Konzentration der angewandten Natronlauge erhaltenen Werte für das Äquivalentleitvermögen der Zuckersalze nehmen ab beim Steigen der angewandten Zuckerkonzentration. Zur Erklärung dieser Erscheinung kann man folgende zwei Gründe anführen. Erstens: Die angewandten Gewichtsmengen an Zucker sind im Verhältnis zur Gesamtmenge der Mischungen gross, zum Teil sehr gross. Solche Zuckergehalte müssen den Charakter des Lösungsmittels Wasser beeinträchtigen und damit auch einen Einfluss auf die Äquivalentleitfähigkeiten der gelösten Stoffe ausüben. Zweitens: Nehmen wir an, dass ein Zuckermolekül mehr als ein Molekül Natronlauge zu neutralisieren vermag — wir werden im folgenden zeigen, dass dies tatsächlich der Fall ist — dann werden neben den einwertigen um so weniger höherwertige Zuckeranionen vorhanden sein, je grösser die angewandte Zuckerkonzentration ist.

Welche Werte für das Äquivalentleitvermögen der Zuckersalze haben wir bei der Auswertung von Tabelle 5 zu verwenden? Bei den Leitfähigkeitsmessungsserien war die Zuckerkonzentration durchweg niedriger, als bei den Versuchen zur Bestimmung des Äquivalentleitvermögens. Wegen des regelmässigen Steigens der Λ_{NaS}-Werte mit sinkender Zuckerkonzentration müssen wir annehmen, dass die gewonnenen Λ_{NaS}-Werte etwas kleiner sind, als die für die Leitfähigkeitsmessungsserien zutreffenden. Es ist weiter anzunehmen, dass die Λ_{NaS}-Werte innerhalb der Leitfähigkeitsmessungsserien gar nicht konstant, sondern mit der Zuckerkonzentration etwas veränderlich sind.

Die hierdurch bewirkte Unsicherheit in den Ergebnissen der Rechnung ist jedoch nicht sehr gross. Ausserdem ist zu bemerken, dass diese Abweichungen bei allen Zuckern in annähernd gleicher Grösse und stets in der gleichen Richtung vorhanden sind. Bei vergleichenden Untersuchungen an den verschiedenen Zuckern ist daher ihre Bedeutung sehr gering. Wir wählten aus den gewonnenen Λ_{NaS}-Werten diejenigen aus, bei deren Bestimmung einerseits keine zu grosse Zuckerkonzentration angewandt worden und andererseits auch die Konzentration der freien Natronlauge nicht zu hoch war: Zur Auswertung der Messungen in $^1/_4$ norm. *NaOH* die in $^1/_4$ norm. *NaOH* mit $Z = 0{\cdot}3$ norm. erhaltenen Λ_{NaS}-Werte, zur Auswertung der Messungsserie an Glucose in $^1/_{10}$ norm. *NaOH* den in $^1/_{10}$ norm. *NaOH* für $Z = 0{\cdot}25$ norm. erhaltenen Wert.

VI. Die gebundene Natronlauge.

Nach Gleichung (3) wird x berechnet. $\Delta \varkappa$ wird aus Tabelle 5 entnommen. Es werden hier nur die Werte für p_H und ϑ wiedergegeben. p_H ergibt sich diesmal aus der freien Natronlauge s, umgekehrt wie in Abschn. V. $\vartheta = \frac{x}{Z}$.

Die durch graphische Auftragung der erhaltenen ϑ-Werte gegen die zugehörigen p_H-Werte erhaltenen Kurvenstücke zeigen sämtlich annähernd geradlinigen Verlauf. ϑ, die pro Mol Zucker gebundene Menge Natronlauge, beträgt bei höherem Zuckerzusatz weniger als 1 Mol, bei niedrigerem Zuckerzusatz mehr als 1 Mol. Die für Stärke und Dextrin erhaltenen Versuchspunkte liegen im Koordinatensystem dicht gehäuft. Die mit den Kurvenstücken der Zuckerarten jetzt noch

Tabelle 12. Auswertung von Tabelle 5.

Z	Glucose in 0·2537 norm. *NaOH*		Fructose in 0·2487 norm. *NaOH*		Saccharose in 0·2522 norm. *NaOH*	
	p_H	ϑ	p_H	ϑ	p_H	ϑ
0·025	13·13	1·13	13·12	1·10	13·13	1·10
0·050	13·08	1·08	13·06	1·09	13·08	1·07
0·075	13·02	1·03	13·00	1·08	13·02	1·02
0·100	12·96	1·00	12·93	1·06	12·97	0·96
0·125	12·89	0·96	12·85	1·04	12·92	0·91
0·150	12·84	0·93	12·77	1·00	12·87	0·86
0·175	12·76	0·90	12·67	0·97	12·81	0·82
0·200	12·68	0·86	12·57	0·94	12·76	0·77
0·225	12·61	0·83	12·44	0·90	12·71	0·74
0·250	12·53	0·79	12·26	0·87	12·67	0·70

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Z	Lactose in 0·2522 norm. $NaOH$		Maltose in 0·2490 norm. $NaOH$		Glucose in 0·10075 norm. $NaOH$		
	p_H	ϑ	p_H	ϑ	Z	p_H	ϑ
0·025	13·12	1·28	13·10	1·50	0·02	12·70	0·82
0·050	13·05	1·25	13·03	1·42	0·04	12·62	0·79
0·075	12·99	1·18	12·95	1·34	0·06	12·53	0·74
0·100	12·92	1·13	12·86	1·27	0·08	12·44	0·69
0·125	12·85	1·08	12·77	1·20	0·10	12·35	0·63
0·150	12·76	1·03	12·69	1·12			
0·175	12·68	0·98	12·59	1·05			
0·200	12·60	0·93	12·49	0·98			
0·225	12·51	0·88	12·41	0·91			
0·250	12·43	0·83	12·33	0·85			

Stärke in 0·2497 norm. $NaOH$			Dextrin in 0·2521 norm. $NaOH$		
Z	p_H	ϑ	Z	p_H	ϑ
0·0246	13·15	0·57	0·0227	13·16	0·35
0·0492	13·13	0·47	0·0454	13·14	0·41
0·0739	13·11	0·46	0·0681	13·13	0·37
0·0985	13·09	0·46	0·0907	13·11	0·38
0·123	13·06	0·47	0·113	13·09	0·40
0·148	13·04	0·44	0·136	13·08	0·39
0·172	13·02	0·44	0·159	13·06	0·37
0·197	12·99	0·43	0·181	13·05	0·36
0·222	12·97	0·43	0·204	13·03	0·36
0·246	12·94	0·42	0·227	13·01	0·28

vorzunehmende Auswertung ist bei den an Stärke und Dextrin gewonnenen Resultaten nicht durchführbar.

Wir zeichnen in das Diagramm zum Vergleich die ϑ-Kurve einer einbasischen Säure mit ein. Die Kurven aller einbasischen Säuren sind untereinander kongruent und nur in der Richtung der p_H-Achse gegeneinander verschoben. Die für die Zuckerarten erhaltenen Kurvenstücke zeigen nicht zwischen $\vartheta = 0·8$ und $\vartheta = 1$ die für die Kurven einbasischer Säuren charakteristische Umbiegung; sie laufen geradlinig über den Wert $\vartheta = 1$, zum Teil erheblich, hinaus; sie zeigen zum Teil auch eine grössere Steigung als sie bei der Kurve der einbasischen Säure vorkommt. Die erhaltenen Kurvenstücke können deshalb nicht als Stücke von ϑ-Kurven einbasischer Säure aufgefasst werden, unsere Messungen lassen sich nicht mit der Annahme in Einklang bringen, dass die Zucker als einbasische Säuren reagieren.

Dieser Befund ist nicht sehr verwunderlich. Es liegen in der Literatur verschiedene Angaben vor über beobachtete Zuckersalze,

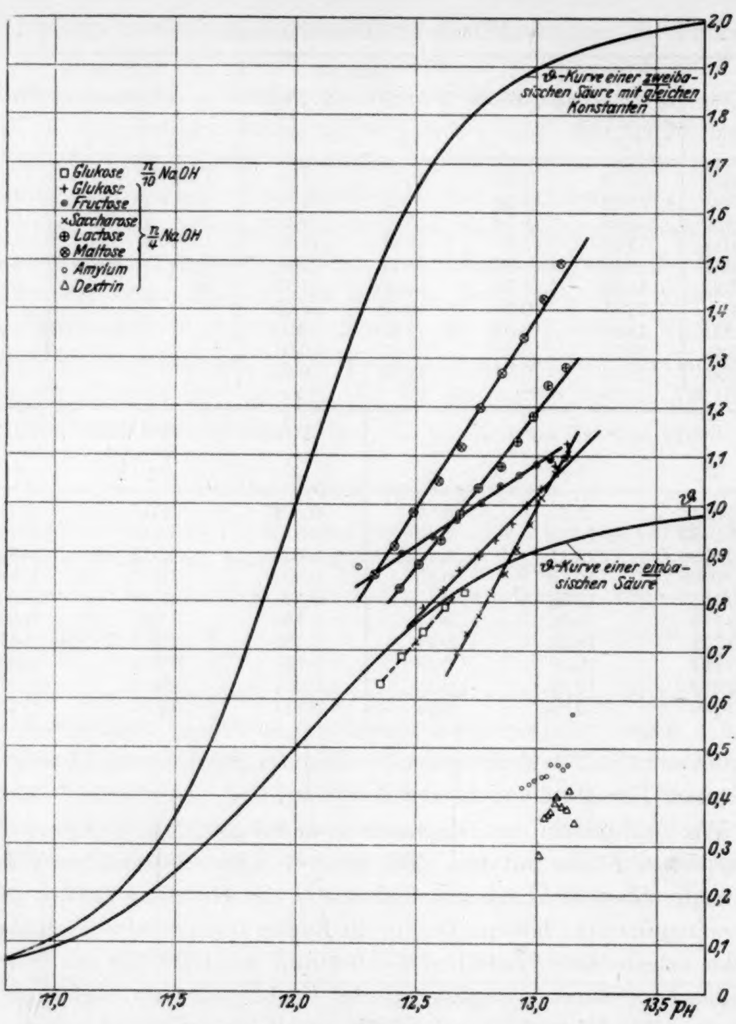


Fig. 1. Die ϑ-Kurven der Zuckerarten.

in denen die Zucker mehr als ein Basenäquivalent pro Molekül binden[1]). Es werden Formeln wie die folgenden angegeben:

Dextrosate: $C_6H_{12}O_6 \,.\, CaO$; $(C_6H_9O_6)Pb_3 \,.\, 3\,H_2O$;

Saccharate: $C_{12}H_{22}O_{11} \,.\, CaO$; $C_{12}H_{22}O_{11} \,.\, 2\,CaO + H_2O$;
$C_{12}H_{22}O_{11} \,.\, 3\,CaO + 3\,H_2O$.

---

[1]) Vgl. B. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlehydrate, S. 193, 401 bis 403. Leipzig 1914.

Wir haben zu den erhaltenen Kurvenstücken zum Vergleich weiterhin noch die ϑ-Kurve einer zweibasischen Säure mit zwei gleichen Dissoziationskonstanten eingezeichnet. Letztere besitzt die grösste für eine zweibasische Säure mögliche Steigung. Die Kurve läuft über den ϑ-Bereich, über welchen sich die für die Zucker erhaltenen Kurvenstücke erstrecken, wie letztere praktisch geradlinig. Unsere Kurven zeigen eine kleinere Steigung als diese Vergleichskurve. Die maximale Steigung der ϑ-Kurven für zweibasische Säuren mit zwei verschieden grossen Dissoziationskonstanten liegt zwischen den maximalen Steigungen der beiden Vergleichskurven. Die für die Zucker gefundenen Kurvenstücke können als mittlere Stücke solcher Kurven für zwei ungleich grosse Dissoziationskonstanten aufgefasst werden. Wir können aus unseren Versuchen nicht entscheiden, ob im Zuckermolekül zwei oder ob mehrere saure Gruppen wirksam sind. Die einfachste Annahme, mit der unsere Messungen in Einklang zu bringen sind, ist die, dass die Zucker als zweibasische Säuren reagieren. Legen wir diese Annahme zugrunde, so können wir aus unseren Messungen auch die Dissoziationskonstanten der Zuckerarten berechnen.

VII. Berechnung der Dissoziationskonstanten der Zuckerarten unter der Annahme, dass diese als zweibasische Säuren reagieren.

Zunächst sei bemerkt, dass die zu berechnenden Konstanten nicht die eigentlichen Dissoziationskonstanten sind, sondern „Spaltungskonstanten" im Sinne P. Hirschs[1]), bzw. „reduzierte Dissoziationskonstanten" im Sinne L. Michaelis'[2]). Sie sind mit Dissoziationsgraden bzw. Aktivitätskoeffizienten multiplizierte Dissoziationskonstanten.

Für die zweibasische Säure gilt nach Hirsch die Gleichung:

$$\vartheta = \frac{[H^{\cdot}] \cdot k_1 + 2\, k_1 k_2}{k_1 k_2 + [H^{\cdot}] \cdot k_1 + [H^{\cdot}]^2}. \qquad (4)$$

k_1 und k_2 in dieser Gleichung sind die genannten Spaltungskonstanten.

Ein ausgezeichneter Punkt der nach (4) gezeichneten Kurven ist die Stelle $\vartheta = 1$. Der dazu gehörige p_H-Wert, der aus der Kurve leicht abgelesen werden kann, sei mit a bezeichnet. Entsprechend früherem Vorgehen[3]) setzen wir weiterhin $-\log k_1 = m_1$ und $-\log k_2 = m_2$. Es gilt dann:

$$\frac{1}{2}(m_1 + m_2) = a. \qquad (5)$$

[1]) P. Hirsch, vgl. Fussnote S. 394. [2]) L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, S. 125 bis 126. Berlin 1922. [3]) P. Hirsch, loc. cit.

Die an den Zuckern gewonnenen Kurvenstrecken verlaufen praktisch geradlinig durch den Punkt $\vartheta = 1$. Die Steigung bei $\vartheta = 1$ ist daher leicht abzulesen, sie sei mit b bezeichnet. Durch Differentiation von Gleichung (4) erhält man für b die folgende Beziehung:

$$b = \log \operatorname{nat} 10 \cdot \frac{2}{2 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}} \tag{6}$$

oder

$$\frac{1}{2}(m_1 - m_2) = -\log\left[\frac{2}{b}(2{\cdot}3026 - b)\right]. \tag{7}$$

Zur Ermittlung der Konstanten werden die in etwa $^1/_4$ norm. Natronlauge ausgeführten Messungen herangezogen. Die Versuchspunkte, die sich im ϑ, p_H-Netz zu einer geradlinigen Strecke anordnen, werden graphisch ausgeglichen und dann a und b abgelesen. Für Glucose findet man so z. B. $a = 12{\cdot}960$, $b = 0{\cdot}505$. Hiernach:

$$\frac{1}{2}(m_1 + m_2) = 12{\cdot}960, \tag{5}$$

$$\frac{1}{2}(m_1 - m_2) = -\log\left[\frac{2}{0{\cdot}505}(2{\cdot}303 - 0{\cdot}505)\right] = -0{\cdot}853. \tag{7}$$

$$m_1 = 12{\cdot}960 - 0{\cdot}853 = 12{\cdot}107$$
$$m_2 = 12{\cdot}960 + 0{\cdot}853 = 13{\cdot}813$$
$$k_1 = 7{\cdot}82 \cdot 10^{-13}$$
$$k_2 = 1{\cdot}54 \cdot 10^{-14}$$

Die auf diese Weise bei den verschiedenen Zuckern erhaltenen Werte zeigt die Tabelle 13.

Tabelle 13. Ermittlung von k_1 und k_2.

Zuckerart	a	b	m_1	m_2	$k_1 \cdot 10^{13}$	$k_2 \cdot 10^{13}$
Glucose	12·960	0·505	12·107	13·813	7·8	0·154
Fructose	12·750	0·345	11·693	13·807	20·3	0·156
Saccharose . . .	13·018	0·886	12·513	13·523	3·1	0·30
Lactose	12·710	0·625	11·980	13·440	10·5	0·36
Maltose	12·525	0·784	11·937	13·113	11·6	0·77

VIII. Einige Bemerkungen über den Reaktionsmechanismus.

L. Michaelis[1]) nimmt an, dass der Säurecharakter der Zucker an die Enolform geknüpft ist, die sich aus der Aldehydform durch Hydratbildung und nachfolgende Wasserabspaltung ableitet:

$$CHOH = COH - C\ldots$$

[1]) L. Michaelis, „Die Wasserstoffionenkonzentration", S. 31. Berlin 1922.

Er führt aus: „Diese Enolform ist nun gemeinschaftlich für Glukose, Mannose und Fruktose. Wenn also ein Glukosemolekül die Enolform angenommen hat, und nun wieder die Aldehydform sich zurückbildet, so kann bei dieser Rückbildung ebensogut Glukose, wie Mannose, wie Fruktose entstehen. Nun lehrt die Beobachtung, dass bei stark alkalischer Reaktion in der Tat teilweise eine Umbildung der Glukose in Mannose und Fruktose stattfindet, und zwar ist die Geschwindigkeit dieser Umbildung der Konzentration der Wasserstoffionen genau umgekehrt proportional. Da nun auch die Konzentration der Zuckerionen der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional sein muss, so liegt die Vermutung nahe, dass die Umwandlung des Zuckers über seine Ionen erfolgen muss. Da wir nun soeben gehörr haben, dass diese Umwandlung über die Enolform erfolgen muss, so folgt daraus, dass die Ionen die Enolform haben müssen und dass ausser den Ionen keine wesentlichen Mengen Zucker in Enolform vorhanden sein können. Mit anderen Worten: Zucker ist nur in seiner Enolform eine dissoziationsfähige Säure, und in dieser Form sicher eine recht starke Säure. Das ist sehr plausibel, denn alle Enole sind kräftige Säuren, die ihnen zugehörigen Ketone oder Aldehyde aber nicht. Zucker ist daher nur deshalb eine so sehr schwache Säure, weil die einzige Modifikation, in der er saure Eigenschaften hat, in so geringen Mengen neben den anderen Modifikationen vorhanden ist.“ Die von uns untersuchte Salzbildung der Zuckerarten kann jedoch nicht auf der von Michaelis angenommenen Enolisierung beruhen, aus folgenden Gründen:

1. Wir beobachteten eine sofortige Bindung der Natronlauge, und zwar wurde pro Mol Zucker etwa ein Äquivalent Natronlauge und mehr gebunden. Wenn also diese Salzbildung mit der Enolisierung der Glucose verknüpft wäre, so müsste bei sofort anschliessendem Neutralisieren bereits die ganze Glucose in das Gleichgewichtsgemisch der verschiedenen Zucker umgewandelt sein. Dies ist jedoch sicher nicht der Fall, nach den Untersuchungen von Michaelis geht diese Umlagerung ganz allmählich vor sich[1]).

2. Fructose ergibt eine andere Kurve als Glucose. Zu beiden Zuckern gehört jedoch das gleiche Enol bzw. das gleiche Gleichgewichtsgemisch. Also kann bei der von uns festgestellten Bindung der Natronlauge die Enolisierung noch nicht erfolgt sein.

---

[1]) Biochem. Ztschr. 47, 460 bis 461. 1912.

3. Die Saccharose kann nach dem von MICHAELIS für Glucose angenommenen Schema überhaupt nicht reagieren, weil sie keine freie Aldehyd- oder Ketongruppe besitzt. Sie zeigte jedoch auf genau dieselbe Weise Alkalibindung wie die anderen Zucker.

Die Ansicht von MICHAELIS: „Zucker ist nur in seiner Enolform eine dissoziationsfähige Säure" kann daher nach unseren Versuchen nicht richtig sein.

Kurze Zusammenfassung.

Durch Eintragen von Zucker in Natronlauge erfährt diese eine Verminderung ihrer elektrolytischen Leitfähigkeit, die auf einer Bindung von Natronlauge an den Zucker beruht. Dieser „Leitfähigkeitsabfall" besitzt eine wohldefinierte Grösse, ist genau messbar und geeignet für analytische Zwecke. Glucose konnte mit seiner Hilfe in reinen Lösungen schnell und genau bestimmt werden.

Unter Zuhilfenahme von Messungen mittels der Wasserstoffelektrode konnte das Äquivalentleitvermögen der Natrium-Zuckersalze ermittelt werden und mit seiner Hilfe dann aus dem Leitfähigkeitsabfall die Menge ϑ der jeweils pro Mol Zucker gebundenen Natronlauge, sowie deren Abhängigkeit von der Wasserstoffstufe p_H. Aus den erhaltenen ϑ, p_H-Kurven ist zu ersehen, dass alle untersuchten Zuckerarten mehr als eine saure Gruppe pro Molekül aufweisen. Die Annahme, dass die Zucker zweibasische Säuren sind, ist die einfachste, die sich mit unseren Messungen in Einklang bringen lässt. Unter dieser Annahme wurden nach einem besonderen Verfahren die beiden Dissoziations- bzw. Spaltungskonstanten für die verschiedenen Zuckerarten ermittelt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. J. TILLMANS für die rege Anteilnahme an dieser Arbeit unseren Dank auszusprechen.

Beiträge zur Kenntnis der Mesophasen (Zwischenaggregatzustände).

I. Über das Wesen der Mesophasen.

Von

H. Zocher und V. Birstein.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 12. 4. 29.)

Nach Präzisierung der Begriffe „Aggregatzustand", „fest", „flüssig" und „Mesophase" werden die notwendigen Elastizitäten der Mesophasen genauer betrachtet. Molekülgruppen mit nicht durch die Phasenstruktur geforderten Periodizitäten gibt es in den Mesophasen wie in amorphen Systemen. Unter anderem ist aus ihnen das Verhalten gegenüber Röntgenstrahlen abzuleiten.

Das Ziel der hiermit begonnenen Reihe von Aufsätzen ist, einige spezielle Beiträge zur Kenntnis jener Aggregatzustände zu geben, in denen sich die sogenannten „flüssigen Kristalle" befinden. Um Missverständnisse zu vermeiden, sollen hier zunächst zu einigen später gebrauchten Ausdrücken die Definitionen gegeben werden.

a) Definition der benutzten Begriffe.

Das Wort Aggregatzustand wird von uns in dem gleichen Sinne gebraucht wie Phase, entsprechend der Gibbsschen Phasenlehre, wie es auch von Tammann[1]) angestrebt wurde. In den meisten Lehrbüchern findet man die Einteilung der Aggregatzustände in einen festen, einen flüssigen und einen gasförmigen. Diese Unterscheidung ist getroffen auf Grund der mechanischen Eigenschaften. Entsprechend dem allgemeinen Sprachgebrauch wollen wir die Worte „fest" und „flüssig" nur in rein mechanischem Sinne verwenden. Als fest wird ein Körper bezeichnet, bei dem nicht zu grosse angreifende Kräfte nur zu einem bestimmten Deformationszustand führen und dann durch einen elastischen Widerstand kompensiert werden. Bei einem flüssigen Körper ergeben auch noch so kleine angreifende Kräfte eine dauernd fortschreitende Bewegung. Im Gegensatz zu den Gasen besitzen die Flüssigkeiten noch Kohäsion. Wie man sieht, sind die Definitionen für „fest" und „flüssig" von willkürlichen Faktoren

[1]) G. Tammann, Heterogene Gleichgewichte, S. 5. Braunschweig 1924.

(Grösse der Kräfte und Geschwindigkeit der Bewegung) abhängig. Dadurch sind sie prinzipiell nicht geeignet, die thermodynamisch eindeutig bestimmten Phasenunterschiede zu charakterisieren. Tatsächlich führt ihre Benutzung zu Widersprüchen. Nach obiger Definition sind die Gläser durchaus als feste Körper zu bezeichnen. Trotz dieser Festigkeit stellt aber ein Glas die gleiche Phase dar, befindet sich also im gleichen Aggregatzustand wie die Flüssigkeit, aus der es entstand. Dieselbe Phase kann demnach bei verschiedenen Temperaturen fest oder flüssig sein, und die Bezeichnung „fest" kann für kristalline und amorphe Phasen zutreffen. Um trotzdem die alte Systematik beibehalten zu können, hat man versucht, die Gläser als extrem zähe Flüssigkeiten hinzustellen. Wegen des Gebrauchs der Bezeichnung „flüssig" in der Mechanik dürfte eine solche Benennung sehr wenig glücklich sein. Es gibt ja Kristalle, die weit weniger „zähe" sind als das gewöhnliche Glas, d. h. durch hinreichend grosse Kräfte viel raschere dauernd fortschreitende Deformationen erleiden.

Zu einer vollständigen eindeutigen Systematik der Aggregatzustände kann man nur durch Betrachtung der Symmetrieeigenschaften gelangen, welche die Stoffe im natürlichen Zustand, d. h. ohne Einwirkung einer äusseren Kraft besitzen. Als Symmetrie ist nach K. Weissenberg[1]) die Gleichwertigkeit verschiedener Koordinatensysteme zu bezeichnen, von denen aus ein Körper beschrieben werden kann. Bei dieser allgemeinen Fassung ist auch die Homogenität eine Art Symmetrie, da sie die Gleichwertigkeit der durch blosse Translation auseinander hervorgehenden Koordinatensysteme bedeutet. Diese Einbeziehung der Homogenität ist, wie sich später zeigen wird, notwendig, um zu einer vollständigen und eindeutigen Systematik zu gelangen. Es kann deshalb auch nicht nur die makroskopische Symmetrie betrachtet werden, sondern man muss auf die gegenseitigen Lagebeziehungen der Moleküle eingehen. Die amorphen Zustände sind dadurch charakterisiert, dass man von der Lage irgendeiner Atomgruppe (Molekel) zu der einer gleichwertigen durch irgendwelche Translationen und Rotationen (Überführungsbewegungen) gelangt. Würde man also die Statistik aller Überführungsbewegungen zwischen je zwei beliebigen Molekülen aufstellen, so würde sich eine völlige Gleichförmigkeit[2]) ergeben. Unter diesen Aggregatzuständen hat man die Gase und die amorph kohärenten oder schlechthin amor-

[1]) K. Weissenberg, Z. Physik **34**, 406, 1925. [2]) Über eine Einschränkung dieser Aussage siehe weiter unten Abschnitt c.

phen Systeme zu unterscheiden, je nachdem die Abstände zwischen den Molekeln so gross sind, dass die thermische Abstossung die molekulare Attraktion überwiegt oder von ihr überwunden wird.

Im Gegensatz zu diesen beiden Arten, bei denen die Statistik der Überführungsbewegungen in erster Näherung keine Periodizität ergibt, stehen diejenigen, bei denen alle Arten von Überführungsbewegungen ganzzahlige Vielfache bestimmter Perioden sind. Derartigen Raumgitterbau zeigen bekanntlich die gewöhnlichen Kristalle. Eine Mittelstellung nehmen diejenigen Zustände ein, bei denen manche Überführungsbewegungen periodisch, andere statistisch gleichförmig sind. Wir bezeichnen dieselben als Zwischenzustände oder Mesophasen. Als erster hat wohl VORLÄNDER bei den sogenannten „flüssigen Kristallen" eine Anordnung von der Art vermutet, dass die Moleküle nur mit einer Achse parallel stehen, im übrigen aber ungeordnet liegen. Im Sinne der obigen Ausführungen hätten wir damit den Fall verwirklicht, dass alle Translationen ebenso wie die Rotationen um die Hauptachse noch statistisch gleichförmig sind, alle Rotationen um dazu senkrechte Achsen aber nur um ganzzahlige Vielfache von π oder 2π auszuführen sind. Die gleiche Anordnungsmöglichkeit hat auch BOSE[1]) für seine theoretischen Betrachtungen verwendet. FRIEDEL[2]) hat gezeigt, dass die mikroskopischen Beobachtungen mit dieser Hypothese bei manchen Systemen übereinstimmen. Er nannte diese Phasen nematisch. In anderen Fällen jedoch führt die genauere Untersuchung dazu, dass auch die Translationen in Richtung der Hauptachse entgegen der bisherigen Vermutung periodisch sein müssen, d. h. die Molekeln bilden gleichabständige Schichten. Er bezeichnet diesen Aggregatzustand als smektisch, beide Arten als mesomorph. Es dürften keine Bedenken bestehen, die Definitionen für „mesomorphe" und für „Zwischenzustände" gleichzusetzen.

An eine etwas andere Statistik der Lagenbeziehungen glauben ALEXANDER und HERRMANN[3]) bei dem nematischen und dem smektischen Zustand. Danach würde der Übergang von einer Molekel zu einer beliebigen anderen nicht wie hier stets die gleiche aber unvollständige Lagenbeziehung ergeben, sondern entweder eine völlig periodische (3 Translationen und 3 Rotationen) oder eine völlig unperio-

---

[1]) E. BOSE, Physikal. Ztschr. **9**, 709. 1908. [2]) G. FRIEDEL, Ann. de Phys. **18**, 273. 1922. [3]) ALEXANDER und HERMANN, Z. Kristallogr. **69**, 285. 1928.

dische, je nach dem, in welcher Richtung man von der Ausgangsmolekel fortschreitet. Beim nematischen Zustand würden die so geordneten Molekeln Fäden, beim smektischen Zustand Netze bilden mit einer Ordnung, wie sie in den eigentlichen Kristallen vorliegt. Derartig geordnete Systeme würden nicht im Prinzip anisotrop sein, wie es die Mesophasen wirklich sind. Man müsste zu diesen Ordnungsprinzipien notwendig noch die oben gegebenen hinzunehmen. Es soll nicht prinzipiell in Abrede gestellt werden, dass über die in vorliegender Arbeit vertretene Ordnung jene andere überlagert sein kann. Bestimmt zu behaupten ist aber vorläufig nur die hier in den Vordergrund gestellte. Die Behauptung, dass diese Ordnung nicht imstande wäre, einen Phasenunterschied zu ergeben, erscheint dagegen unbegründet und durch OSEENS Berechnungen[1]) widerlegt. Dass etwaige tetragonale, hexagonale oder derart weniger symmetrische Netze die smektischen Seifenlösungen aufbauen, ist in Anbetracht der runden Umgrenzungen der mono- bzw. bimolekularen Schichten PERRINS[2]) sogar sehr unwahrscheinlich.

b) Über die mechanischen Eigenschaften der Mesophasen.

Die eingangs gegebenen Definitionen für „fest“ und „flüssig“ lassen die Möglichkeit offen, dass manche Systeme nicht schlechthin als fest oder flüssig angesprochen werden können, weil sie sich manchen Arten der Beanspruchung gegenüber als fest, anderen gegenüber als flüssig erweisen. Bei den Mesophasen kommt dies tatsächlich vor. Über die Beziehung der mechanischen Eigenschaften zu der molekularen Struktur kann man sagen, dass jede Beanspruchung elastischen Widerstand finden muss, welche die Periodizitäten des Raumelements zu verändern sucht. Wenn dies nicht der Fall wäre, so müsste bereits die Wärmebewegung die Periodizität zum Verschwinden bringen, und der Körper könnte nicht spontan anisotrop bleiben. Es war früher[3]) bereits dargelegt worden, dass der nematische Zustand notwendig manche Arten der Drillungs- und Biegungsfestigkeit zeigen muss, der smektische ausserdem noch eine Dilatations- und eine Schubfestigkeit. Die Arbeit, welche man bei derartigen Deformationen leistet, ist dann in den Systemen als potentielle Energie enthalten, wie es ja der Definition für Elastizität entspricht. Die anderen Arten der Beanspru-

[1]) C. W. OSEEN, Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Bd. 20, Heft 2, S. 16. 1929. [2]) PERRIN, Ann. de Phys. **9**, 160. 1928.
[3]) H. ZOCHER, Physikal. Ztschr. **28**, 790. 1927.

chung können Verschiebungen und Drehungen der Moleküle im Sinne der statistisch gleichförmigen Translationen und Rotationen ergeben, d. h. ihnen gegenüber kann der Körper flüssig sein. Er muss es aber ebensowenig sein wie ein amorpher Körper. Ebenso wie die meisten amorphen Körper in jeder Beziehung flüssig sind, so sind auch die meisten Mesophasen tatsächlich gegenüber den Beanspruchungen flüssig, gegenüber denen sie es sein können. VORLÄNDER[1]) hat jedoch auch Fälle gefunden, in denen sie harz- oder glasartig fest sind. Der Begriff „Mesophase" deckt sich also nicht mit den Bezeichnungen „anisotrope" oder „kristalline Flüssigkeit", bzw. „flüssiger" oder „fliessender Kristall", insofern als er auch die rein festen Systeme mit gleicher Symmetrie des Raumelements umfasst. Übrigens erscheint es nicht ganz einwandfrei, von „flüssig" schlechthin zu sprechen, wenn auch nur manche Arten von Elastizität vorliegen. Mit unserer Bezeichnungsweise wollen wir ausserdem vermeiden, eine Beziehung zu nur einer der beiden Arten von Grenzzuständen anzudeuten, wie sie etwa auch in der von RINNE[2]) gewählten Bezeichnung „parakristallin" oder andererseits in der von DIESSELHORST und FREUNDLICH[3]) gelegentlich gebrauchten „anisotrop-amorph" zum Ausdruck kommt. Die vorliegenden Aggregatzustände nehmen bezüglich ihrer Symmetrie eine neutrale Mittelstellung ein und demzufolge auch in ihren gesamten physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften. Auch in der Mechanik zeigt sich dies: Ein amorpher Körper kann gegen alle Beanspruchungen flüssig sein, ein echter Kristall muss gegen alle fest sein.

Die genannten Arten der Elastizität von Mesophasen verdienen eine genauere Betrachtung. Als Beispiel wählen wir zunächst die Torsion eines nematischen Körpers, die auch relativ einfach experimentell zu messen sein dürfte. Denken wir uns einen Zylinder mit einer nematischen Phase derart erfüllt, dass ihre Symmetrieachse senkrecht zur Zylinderachse steht. Dies dürfte sich bei kurzer Zylinderachse (geringer Schichtdicke) dadurch verwirklichen lassen, dass man z. B. *p*-Azoxyanisol zwischen zwei runde Glasplättchen bringt, die man beide zuvor an der Innenseite parallel zu der gleichen Richtung gerieben hatte. Wie früher[4]) gezeigt worden war, stellt sich dann

---

[1]) D. VORLÄNDER, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, S. 41. Leipzig 1924. [2]) F. RINNE, Naturwiss. **13**, 690. 1925. [3]) H. DIESSELHORST und H. FREUNDLICH, Physikal. Ztschr. **16**, 419. 1915. [4]) H. ZOCHER und K. COPER, Z. physikal. Chem. **132**, 295. 1928.

die nematische Phase parallel zur Reibrichtung. Verdreht man nun die beiden Glasplatten gegeneinander, so müssen im Zwischenraum die Winkel zwischen den Achsen benachbarter Raumelemente möglichst klein werden. Aus der Elastizität folgt also, dass die Achsenrichtung in jeder Schicht parallel zur Zylinderbasis die gleiche ist, von Schicht zu Schicht sich aber gleichmässig ändert, kontinuierlich von der Richtung an der einen Glasfläche in die der anderen übergehend. Seit MAUGUINs Untersuchungen[1]) besteht kein Zweifel, dass dies tatsächlich eintritt. In dem hier gedachten Falle könnte man mittels eines Torsionsfadens das rücktreibende Drehmoment bestimmen. Bei schwachen Verdrillungen gilt zweifelsohne eine Art HOOKEsches Gesetz, nach dem die Verdrillung proportional zu dem sie erzeugenden Drehmoment ist. Der so erhaltene Verdrillungszustand ist freilich etwas anderer Natur als sonst, d. h. als der eines gewöhnlichen festen Zylinders. Jeder Faden parallel zur Zylinderachse besitzt die gleiche reine Verdrillung, wie sie sonst nur der axiale Faden hat, und die sich sonst durch die optische Aktivität dieses Gebiets zu erkennen gibt[2]). Die Hauptwirkung rührt sonst von der scherenden Deformation der Randgebiete her und lässt sich auch aus dieser berechnen. Hier aber gibt es keine Schubfestigkeit, sondern wir haben den interessanten Fall einer reinen homogenen Torsion vor uns.

Betrachten wir nun kurz noch einen Zylinder aus einem homogenen nematischen Körper mit sehr kleinem Durchmesser im Verhältnis zur Länge. Diesen biegen wir so wenig durch, dass der Krümmungsradius gross bleibt im Verhältnis zum Zylinderdurchmesser. Die Achse des nematischen Körpers kann parallel oder senkrecht zur Zylinderachse stehen („Längsbiegung“ oder „Fächerung“). In beiden Fällen erhält der Zylinder eine homogene Biegung, die in ihm eine elastische Gegenkraft weckt. Auch hier haben wir es mit einer homogenen Deformation zu tun. Man hat hier nicht wie sonst einen komprimierten und einen dilatierten Teil, getrennt durch eine neutrale Faser zu unterscheiden, sondern die ganze Masse hat hier den gleichen Zwangszustand, wie sonst die neutrale Faser, die gewöhnlich als unbeansprucht angesehen werden kann.

Dilatations- und Kompressionsfestigkeit gibt es in dem gedachten Falle von nematischen Systemen nicht, sondern nur hydrostatischen

---

[1]) Vgl. C. W. OSEEN, loc. cit. [2]) Die stark optische Aktivität, die die verdrillten Mesophasen infolge ihrer Doppelbrechung zeigen (vgl. G. FRIEDEL, loc. cit., S. 350f.), ist nicht von der gleichen Natur.

Druck, von dem wir absehen wollen. Die potentielle Energie zweier benachbarter Volumelemente hängt nur von dem Winkel ab, den ihre Symmetrieachsen miteinander bilden und von der Richtung, in welcher man von dem einen zum anderen gelangt (gegeben durch die beiden Richtungscosinusse), d. h. also von drei unabhängigen Grössen. Weiter sei die Mechanik dieser Systeme hier nicht verfolgt, die auch in der OSEENschen Theorie der „anisotropen Flüssigkeiten" (loc. cit.) zutage tritt.

Für den smektischen Zustand sei hier nur noch die Besonderheit erwähnt, dass die Längsbiegung nicht rein zu beobachten sein kann, sondern dass bei ihr die Dilatations- und Kompressionsfestigkeit eine Rolle spielen wird (es gibt eine neutrale Faser).

c) Über Abweichungen von der statistisch gleichförmigen Verteilung (Gruppen- bzw. Schwarmbildung der Moleküle).

Es war oben bei der Charakterisierung der amorphen Zustände für alle Überführungsbewegungen und bei der den Mesophasen für manche Arten statistische Gleichförmigkeit als wesentlich bezeichnet worden. Dabei muss freilich eine gewisse, bereits früher angedeutete[1]) Einschränkung gemacht werden. Die statistische Gleichförmigkeit kann nämlich nicht vollständig sein, d. h. die wirkliche Verteilung der Molekeln kann z. B. in einer amorphen Phase nicht dieselbe sein, wie es der Zufall für ausdehnungslose und kräftefreie Punkte verlangen würde. Nur in verdünnten Gasen ist dies möglich. Bei grösserer Dichte müssen vielmehr gegenseitige Lagenbeziehungen für nahe benachbarte Moleküle sich bemerkbar machen. Genau analoges gilt für die statistisch gleichförmigen Überführungen in die Mesophasen. Es werden also Molekülgruppen mit gewissen Periodizitäten entweder der Translationen oder der Rotationen besonders häufig sein. Rotationsperiodizitäten führen in amorphen Systemen zu lokalen Anisotropien, welche Anlass geben zur Depolarisation des seitlich gestreuten Lichts. Die Theorie dieser Erscheinung hat GANS[2]) entwickelt. Möglicherweise beruht die Trübheit der Mesophasen, soweit sie nicht auf die später zu besprechenden Unstetigkeiten zurückzuführen ist, auf einer besonderen Häufigkeit solcher Gruppen. Die Translationsperiodizitäten machen sich bei der Untersuchung mit Röntgenstrahlen durch Interferenzen bemerkbar, die selbst im amorphen Zu-

---

[1]) H. ZOCHER, loc. cit., Fussnote. [2]) R. GANS, Z. Physik 17, 353. 1923.

stand — wenn auch breite und wenig scharfe — Maxima ergeben, die sogenannten „amorphen Ringe“[1]). Da im nematischen Zustand ebenfalls keine Translationsperioden prinzipiell gefordert werden, so werden die durch Schwankung vorkommenden ähnlich wie im amorphen Zustand sein. Tatsächlich wurde kürzlich von KATZ gezeigt[2]), dass der Unterschied zum mindesten klein ist. Ein Unterschied besteht natürlich insofern, als im einheitlich orientierten Gebiet (bei einer LAUE-Aufnahme statt einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme) die Interferenzfigur weniger symmetrisch sein muss, und zwar werden für den seitlichen kleinen Abstand der Moleküle nur seitliche, für den grossen Längsabstand der Moleküle nur längsliegende Intensitätsmaxima auftreten. Die ersteren hat KAST[3]) bereits gefunden. Beim smektischen Zustand muss sich natürlich sehr viel schärfer und intensiver die durchgehende Translationsperiode in Richtung der Hauptachse zeigen, wie sie für den *p*-Azoxybenzoesäureäthylester von E. FRIEDEL[4]) festgestellt wurde.

Wenn es somit als sicher zu betrachten ist, dass in den amorphen und in den mesomorphen Phasen Molekülgruppen oder Schwärme vorkommen, welche Rotations- bzw. Translationsperioden auch für die Überführungsbewegungen zeigen, die statistisch gleichförmig sein sollten, so muss doch gesagt werden, dass diese Ordnung sich nur über wenige Moleküle hinweg erstrecken kann. In einem amorphen Körper z. B. zeigen auch die kleinsten sichtbaren Partikeln keine Andeutung von Anisotropie. Es würde ja auch das Auftreten eines Schwarmes von einer grossen Anzahl von Molekülen mit einer Ordnung, die nicht für diese Phase charakteristisch ist, das Entstehen einer Partikel von einer anderen (mesomorphen oder kristallinen) Phase bedeuten. Für eine solche Überführung in einen anderen Aggregatzustand wäre aber eine Energie erforderlich, die aus den Schwankungen der freien Energie in einem solch grossen Gebiet nicht zu entnehmen ist.

BOSE[5]) hat in seinem Bilde für die Mesophasen die Anisotropie sich auch nur auf Gebiete von lebhafter Temperaturbewegung erstrecken lassen, wobei ein dauerndes Zerfallen und Neuentstehen der die ganze Masse erfüllenden Schwärme angenommen wurde. Das

---

[1]) Vgl. R. HERZOG und W. JANKE, R. KATZ, Z. angew. Chem. 13, 329. 1928.
[2]) R. KATZ, Naturwiss. 16, 758. 1928. [3]) W. KAST, Ann. Phys. 83, 418. 1927.
[4]) ED. FRIEDEL, C. r. 180, 269. 1925. [5]) E. BOSE, loc. cit.

Bild, welches er gibt, ist ebenso wie das früher von KAST[1]) und von ORNSTEIN[2]) benutzte, in dem starre anisotrope Partikeln der gleichen Grösse angenommen werden, das Bild eines makro- und mikroskopisch isotropen Systems. Die bekannte Anisotropie, durch die ja gerade die Mesophasen die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben, kann auch nicht — wie zuweilen versucht wird — durch eine Wirkung der umgebenden Grenzflächen erklärt werden. Die Achse der Anisotropie liegt auch an Glasoberflächen gewöhnlich zur Grenzfläche parallel, eine Bevorzugung eines bestimmten Azimuts kann aber nicht von einer isotropen Fläche herrühren. Die Variation dieser Azimute ist gewöhnlich durchaus für die Mesophasen charakteristisch und hat offensichtlich nichts mit dem Glas zu tun.

Einige Worte seien noch über Grenzflächenwirkungen gesagt. Mitunter scheint angenommen zu werden, dass in der Nähe von Grenzflächen amorphe Phasen in Mesophasen umgewandelt würden, und zwar noch in mikroskopischen Abständen. Diese Umwandlung müsste auf Kosten der Grenzflächenenergie erfolgen, welche im Höchstfalle einige hundert Erg beträgt. Um den Umwandlungspunkt z. B. des *p*-Azoxyanisols um 1° zu verschieben, muss ein Druck von etwa 20 Atm. angewendet werden[3]). Bei der Volumänderung von 0·003 cm³ pro Gramm hätte man eine Arbeit von $0{\cdot}003 \cdot 20 \cdot 10^6 = 6 \cdot 10^4$ Erg zu leisten. Die Energie, die man an einer Grenzfläche höchsten Falles wird gewinnen können, hat die Grössenordnung 10^2 bis 10^3 Erg pro Quadratzentimeter. Diese würde allerdings ausreichen, um 10^{-2} g, d. h. eine Schicht von etwa $^1/_{10}$ mm bei einer Temperatur von 1° über dem Umwandlungspunkt vom amorphen in den mesomorphen Zustand umzuwandeln. Die dazu nötige Voraussetzung, dass die Energie sich gleichmässig über diese Schichtdicke verteilen würde, trifft aber sicher nicht zu. Vielmehr fallen die Molekülkräfte mit dem Abstand in einer sehr hohen Potenz ab. Ist die Funktion der gleichen Art, wie sie sich aus der VAN DER WAALSschen Gleichung ergibt, so ist die Potenz etwa die sechste. Die Adsorptionsenergie ist das Integral der Arbeit, die gewonnen wird beim Heranbringen des adsorbierten Stoffes aus dem Unendlichen bis auf den Molekülradius. Setzt man diesen gleich 10 Å, so ist die zur Umwandlung im gedachten Falle erforderliche Energiedichte nur noch im zehnfachen Abstand vorhanden, bei einem Radius von 1 Å nur in 15 Å Entfernung, jedenfalls in einem Abstand, der sich der direkten Beobachtung entzieht. Mag nun auch der Abfall der Kraft und mithin die Energiedichte an einer Oberfläche nicht so steil sein wegen der Wirkung der Schichten aus grösserer Tiefe, so wird doch ungefähr das Bild das gleiche bleiben, zumal die Entfernung vom Umwandlungspunkt nach der obigen Voraussetzung klein und die Adsorptionsenergie extrem gross angenommen worden war. Die Beobachtung, dass man instabile Modifikationen leichter in kleinen isolierten Partikeln (Tröpfchen) beobachten kann als in grossen, ist auch nicht als

[1]) W. KAST, Ann. Phys. 73, 145. 1924. 83, 391, 418. 1927. [2]) L. S. ORNSTEIN, Ann. Phys. 74, 445. 1924. [3]) R. SCHENK, Kristallinische Flüssigkeiten, S. 56. Leipzig 1905.

Folge einer Grenzflächenwirkung zu betrachten, sondern als Folge der geringeren Wahrscheinlichkeit, innerhalb einer bestimmten Zeit in einem kleinen Raumteil einen Keim zu erhalten als in einem grossen. Dass in Spaltrissen von Glimmer nematische Phasen verdrillt werden, ist eine Folge von gesetzmässigen Verwachsungen, die an den beiden angrenzenden, durch Spaltung entstandenen Oberflächen nach verschiedenen Richtungen erfolgen. Tatsächlich ist also kein einziger Fall bekannt, in dem eine Mesophase in kleinem, aber merklichem Abstand von einer Wand noch beständig wäre, nicht aber bei grösserem Abstand. In sehr kleinen Abständen kann wohl eine starke Beeinflussung stattfinden. Manche Stoffe geben in einmolekularer Schicht auf Wasser flüssige Films, die aus normal zur Oberfläche stehenden Molekülen aufgebaut sind[1]). Offensichtlich bekommt man also in der Grenzfläche die Umwandlung der amorphen Phase in die Mesophase. Noch in einem anderen Falle hat man Ursache, die Art der Umwandlung anzunehmen. Erhitzt man nämlich einen nematischen Körper zwischen Objektträger und Deckglas bis zur Umwandlung in den amorphen Zustand, und einige Grade darüber und lässt wieder abkühlen, so erhält man, wie schon lange bekannt, oft die gleiche Anordnung wieder wie zuvor. Dies ist so zu deuten[2]), dass in der Grenzfläche der Umwandlungspunkt zur amorphen Phase bei höheren Temperaturen liegt. Auch diese Schichten sind dünn im Vergleich zu den mikroskopischen Dimensionen, da sie trotz der starken spezifischen Doppelbrechung nicht oder kaum nachzuweisen sind.

d) Über die Zahl möglicher Mesophasen bei einem reinen Stoff.

Auf die Frage, ob noch andere als die beiden oben beschriebenen Arten von Zwischenzuständen möglich sind, sei nur kurz eingegangen. G. Friedel gibt an, dass keine anderen existieren, Vorländer dagegen meint bei manchen Stoffen vier oder fünf verschiedene solcher Modifikationen gesehen zu haben. Es erhebt sich schliesslich die Frage, ob nicht mehr als eine nematische oder smektische Phase bei einem einheitlichen Stoff existieren könnte. Ein Unterschied muss natürlich vorliegen. Dieser könnte darin bestehen, dass das Molekulargewicht in der einen Phase ein Vielfaches dessen in der anderen ist. Prinzipiell wäre dergleichen auch für den amorphen Zustand denkbar. Tatsächlich ist aber kein einziger Fall bekannt[3]), in dem ein reiner Stoff zwei amorphe Flüssigkeiten bildet. Die gegenseitige Löslichkeit dürfte dies verhindern. Das gleiche wird bei den Mesophasen der Fall sein. Dass zwei verschiedene Stoffe zwei nicht mischbare, z. B. nematische Phasen bilden, wird sicherlich vorkommen.

Oseen[4]) meint, dass je zwei oder drei Moleküle eine oder mehr Gleichgewichtslagen zueinander besitzen könnten, und verschiedene

---

[1]) Vgl. R. K. Schofield und E. K. Rideal, Proc. Royal Soc. London **110**, 176. 1926. [2]) Vgl. G. Friedel, loc. cit., S. 354. [3]) Vielleicht bildet das Helium eine Ausnahme (W. H. Keesom und M. Wolfke, Leiden. Comm. Nr. 192b). [4]) C. W. Oseen, Svenska Wetenskapsakademiens Handlingar **61**. 1921.

Mesophasen durch Zusammentritt solcher Gruppen entstehen könnten. Da diese Gruppen aber nicht mehr die langgestreckte Form besitzen wie die einzelnen Molekeln, ist eine Bildung von Mesophasen aus ihnen wenig wahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist ein Unterschied verschiedener Mesophasen in der Zahl der periodisch gewordenen Überführungsbewegungen (vgl. weiter oben Abschnitt a). So wäre eine Phase mit nur einer periodischen Rotation oder mit drei Rotationsperioden ohne Translationsperiode ganz gut vorstellbar. Genauer sei dies nicht ausgeführt.

Auf alle Fälle wird die Zahl der möglichen verschiedenen Mesophasen beschränkt sein gegenüber der Mannigfaltigkeit von möglichen kristallinen Modifikationen. Auf der anderen Seite sind dafür die Möglichkeiten bei den Mesophasen viel zahlreicher, in denen die einzelnen Raumelemente sich gesetzmässig gegeneinander ordnen. Unterschiede im Aggregatzustand werden dadurch selbstverständlich nicht entstehen, dieser wird allein durch die Anordnung der Moleküle im Raumelement bestimmt.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol.

Zur Wirkung der Elektrolyte auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

S. Kilpi.

(Eingegangen am 30. 3. 29.)

Inhaltsverzeichnis.

1. Einleitung.

Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu der elektrolytischen Dissoziationstheorie von Arrhenius haben die sogenannten starken Elektrolyte sich der Theorie widersprechend verhalten. Man hat bei der Untersuchung dieser Erscheinung die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die gegenseitige elektrische Wirkung der Ionen, andererseits auf die Hydratation, in weiterem Sinn auf die Solvatation der Ionen gerichtet. Diese beiden Anschauungen haben von Anfang der Behandlung des Problems an bis zu den letzten Zeiten nebeneinander fortbestanden.

Ausser diesen Anschauungen ist die in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeiten zur Erklärung des anomalen Salzeffekts vorgestellte Hypothese zu erwähnen, dass neben den Ionen die undissoziierten Moleküle katalytisch aktiv wären.

In der folgenden Übersicht sollen die vorgestellten Anschauungen kurz besprochen werden, welche in der vorliegenden reaktionskinetischen Untersuchung zur Behandlung kommen[1]).

Die Hypothese der katalytischen Aktivität der undissoziierten Moleküle (Goldschmidt, Acree, Snethlage u. a.), welche zuerst allgemein anerkannt wurde, wurde von den Autoren der neueren Arbeiten meist abgelehnt[2]). Auch ist die Erklärung der fraglichen Anomalie mit dieser Hypothese nach den neuen Theorien der elektrolytischen

---

[1]) Die homogene Katalyse ist neulich in der Vortragsreihe der Faraday-Society behandelt worden (Trans. Faraday Soc. **24**, November 1928. Chem. Ztrblt. **1929**, I, 833ff). Weil ich mit den Vorträgen vorläufig nur durch das Referat bekannt bin, und weil die vorliegende Untersuchung schon vorher im Manuskript fertig war, soll in diesem Zusammenhange auf sie nur hingewiesen werden.

[2]) Vgl. Grube und Schmid, Z. physikal. Chem. **119**, 43. 1926.

Dissoziation, nach denen die starken Elektrolyte mindestens beinahe vollständig dissoziiert sind, wenigstens in bezug auf die starken Säuren, unwahrscheinlich geworden. Ebenso die reaktionskinetischen Untersuchungen, verglichen mit den Leitfähigkeitsmessungen, machen nach GOLDSCHMIDT und DAHLL[1]) die Annahme von der katalytischen Wirkung der undissoziierten Moleküle in bezug auf die Halogenwasserstoffsäuren sehr unwahrscheinlich. Damit wollen die Autoren jedoch nicht sagen, dass auch bei schwachen Säuren eine katalytische Wirkung des nicht dissoziierten Anteils nicht bestehe[2]). DAWSON und KEY haben über die Möglichkeit der katalytischen Einwirkung von undissoziierten Molekülen bei starken Säuren, insbesondere bei Chlorwasserstoffsäure, diskutiert und die Einwirkung für möglich gehalten[3]).

Über die fragliche elektrische Einwirkung der Ionen aufeinander, deren Beachtung schon früher zu der augenscheinlich bewährten Annahme der mindestens beinahe vollständigen Dissoziation der sogenannten starken Elektrolyte führte[4]), sind verschiedene mathematisch formulierte Theorien von HERTZ[5]), MILNER[6]), GHOSH[7]), BJERRUM[8]), sowie zuletzt von DEBYE und HÜCKEL[9]) aufgestellt worden.

Die letztgenannte Theorie hat einen weitgreifenden praktischen Erfolg gehabt zur Erklärung der Gefrierpunktserniedrigungen[10]) und Löslichkeitsbeeinflussung bei starken Elektrolyten[11]), sowie in ihrer, auch bei konzentrierteren Lösungen geltenden Form zur Erklärung der elektrometrisch gemessenen Aktivität verschiedener Ionen[12]).

---

[1]) GOLDSCHMIDT und DAHLL, Z. physikal. Chem. **114**, 1. 1924. [2]) GOLDSCHMIDT und DAHLL, Z. physikal. Chem. **114**, 21. 1924. [3]) J. Chem. Soc. London, 1243. 1928. Es sollen noch in Korrektur die Abhandlungen von DAWSON, HALL und KEY (J. Chem. Soc. London, 2844. 1928) und von BRÖNSTED und WYNNE-JONES (Trans. Faraday Soc. **25**, 59. 1929. Chem. Ztrblt. **1929**, I, 1535) hinzugefügt werden, durch denen die Hypothese der diesbezüglichen katalytischen Aktivität der undissoziierten Moleküle immer wahrscheinlicher zu werden scheint. [4]) SUTHERLAND, Philos. Mag. **14**, 1. 1907. BJERRUM, Proc. of the seventh intern. Congress of the appl. Chemistry. London 1909. [5]) HERTZ, Ann. Phys. (4) **37**, 1. 1912. [6]) MILNER, Philos. Mag. **23**, 551. 1912. **25**, 743. 1913. **35**, 352. 1918. [7]) GHOSH, J. Chem. Soc. London **113**, 449, 627, 707. 1918. [8]) BJERRUM, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **129**, 323. 1923. [9]) DEBYE und HÜCKEL, Physikal. Ztschr. **24**, 185, 303. 1923. DEBYE, Physikal. Ztschr. **25**, 97. 1924. SCHÄFER, Physikal. Ztschr. **25**, 145. 1924. HÜCKEL, Physikal. Ztschr. **26**, 93. 1925. [10]) Physikal. Ztschr. **24**, 185. 1923. SCHREINER und FRIVOLD, Z. physikal. Chem. **124**, 1. 1926. [11]) Physikal. Ztschr. **25**, 145. 1924. BRÖNSTED und MER, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 555. 1924. BRÖNSTED und WILLIAMS, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1338. 1928. [12]) Physikal. Ztschr. **26**, 93. 1925. SCATCHARD, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2098. 1925.

Diese Theorie ist auch zur Untersuchung des bei Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen beobachteten Neutralsalzeffekts angewandt worden. Ihre Anwendung auf die von Brönsted[1]) früher aufgestellte „Komplexbildungstheorie" hat erwiesen[2]), dass die Geschwindigkeit einiger in dieser Hinsicht untersuchter Reaktionen in verdünnten Lösungen sich quantitativ in der Weise mit der Salzkonzentration verändert, wie es diese Formel in ihrer einfachsten, für verdünnte Lösungen geltenden Form verlangt.

Die Formel von Debye und Hückel nähert sich auch in der Richtung gegen konzentrierte Lösungen einer einfacheren Form, gemäss welcher der Logarithmus der Aktivität proportional der Konzentration wächst. Obgleich die Theorie wahrscheinlich nicht alle bei konzentrierten Lösungen in Betracht kommenden komplizierten Erscheinungen umfasst[3]), ist zu bemerken, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in einigen untersuchten Fällen bei konzentrierten Lösungen nach einer formell gleichen Beziehung sich von der Konzentration abhängig gezeigt hat[4]). Dies wurde zum Teil empirisch gefunden.

In diesem Zusammenhange soll noch eine solche Wirkung der Salze auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer schlecht dissoziierten Verbindung erwähnt werden, welche Wirkung nach Arrhenius[5]) durch die Veränderung der Dissoziationskonstante verursacht wird. Die Veränderung der Dissoziationskonstante (nach dem Massenwirkungsgesetz berechnet) bei diesem sogenannten sekundären Salzeffekt wird gemäss den erwähnten neueren Theorien von der wegen der Wirkung der Salze stattfindenden Aktivitätsveränderung verursacht[6]).

---

[1]) Brönsted, Z. physikal. Chem. **102**, 169. 1922. Vgl. die Diskussion Bjerrum, Z. physikal. Chem. **108**, 82. 1924. Christiansen, Z. physikal. Chem. **113**, 35. 1924. Brönsted, Z. physikal. Chem. **115**, 337. 1925. Soper und Pryde, J. Chem. Soc. London, 2761. 1927. Wynne-Jones, J. Chem. Soc. London, 1230. 1928. Soper, J. Chem. Soc. London, 1233. 1928. [2]) Z. physikal. Chem. **115**, 337. 1925. Brönsted und Delbanco, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **144**, 248. 1925. Brönsted und Livingston, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 435. 1927. [3]) Vgl. z. B. Brönsted, Trans. Faraday Soc. **23**, 430. 1927. [4]) Grube und Schmid, Z. physikal. Chem. **119**, 19. 1926. Schmid u. Olsen, Z. physikal. Chem. **124**, 97. 1926. Kautz u. Robinson, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1022. 1928. [5]) Arrhenius, Z. physikal. Chem. **31**, 213. 1899. [6]) Brönsted, J. Chem. Soc. London **119**, 579. 1921. Brönsted und Petersen, Z. physikal. Chem. **108**, 185. 1924. Brönsted, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2523. 1925. Harned, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1. 1927.

Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol ist nach KILPI[1]) in erster Annäherung dem Produkt der Gesamtwasserstoff- und Chlorionenkonzentration[2]) proportional. Die Geschwindigkeit verkleinerte sich jedoch etwas beim Zunehmen der Konzentration. Wenn Wasserstoff- und Chlorionen an der Reaktion teilnehmen, steht dies in der Hinsicht in Übereinstimmung mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie von ARRHENIUS, dass auch danach die Reaktionsgeschwindigkeit sich in dieser Richtung verkleinern soll wegen der Verminderung des Dissoziationsgrades beim Zunehmen der Konzentration. Aber die Geschwindigkeit nahm bei den untersuchten Konzentrationen langsamer ab, als auf Grund der Verminderung des durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Dissoziationsgrades zu erwarten war. Es wurde deshalb angenommen, dass neben den Wasserstoffionen die undissoziierten Chlorwasserstoffmoleküle katalytisch aktiv sind, wie man in bezug auf einige andere Reaktionen angenommen hatte (vgl. S. 425).

Diese Deutung ist nach der neuen, auch in den vorerwähnten Untersuchungen auftretenden Ansicht von der elektrolytischen Dissoziation unwahrscheinlicher geworden. Auch wenn die Dissoziation in Wasser-Alkohollösung weniger vollständig als in Wasserlösung ist[3]), ist die Richtigkeit der genannten, auf unvollständige Dissoziation sich gründenden Annahme schwierig zu beweisen, weil die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen die Bestimmung des Dissoziationsgrades der Chlorwasserstoffsäure unsicher machen.

Wenn der Dissoziationsgrad mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wird, kann man nach KILPI[4]) bei grösserer Veränderung der Konzentration die Veränderung der fraglichen Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration nicht ohne neue Hilfshypo-

---

[1]) KILPI, Z. physikal. Chem. **86**, 427. 1914. Ann. Acad. Scient. Fenn. A, **16**, 3. 1920. Zu der früher angeführten Literaturübersicht der Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol sollen hier die später ausgeführten Untersuchungen von CARTER und BUTLER (J. Chem. Soc. London **125**, 963. 1924) und von CARTER und MEGSON (J. Soc. Chem. Ind. Trans. **46**, 31. 1927) über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Methylalkohol erwähnt werden. Nach den letztgenannten Autoren war im Gaszustand keine oder nur ganz geringe Einwirkung bis zu 200° zu beobachten. [2]) Bei der Annahme unvollständiger Dissoziation rechnet man hier die in undissoziierten Chlorwasserstoffmolekülen vorkommenden Wasserstoff- und Chlormengen mit. [3]) Vgl. GOLDSCHMIDT und DAHLL, loc. cit. [4]) KILPI, Acta Chem. Fenn. **2**, Nr. 3. 1929.

thesen mit dieser Annahme erklären. Insbesondere machen die niedrigen Konzentrationen Schwierigkeiten.

Die nächste Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war, zu erforschen, ob die Abhängigkeit dieser Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration sich der Formel von Debye und Hückel anpasst. Die Anregung zu dieser Untersuchung gaben die im vorigen erwähnten Resultate, nach denen diese Gleichung die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration in bezug auf mehrere Reaktionen in verdünnten Lösungen richtig darstellt.

2. Die Gleichgewichtskoeffizienten der Reaktion.

Gemäss meinen früheren Untersuchungen[1]) kann bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol

$$HCl + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5Cl + H_2O \qquad (1)$$

die Geschwindigkeit der Reaktion, wenn der Alkoholgehalt des Gemisches und die Chlorwasserstoffkonzentration nicht zu gross sind, durch die Gleichung[2]):

$$\frac{dz}{dt} = C_1 (B - z)^2 - C_2 z \qquad (2)$$

dargestellt werden. Hier bedeutet B die ursprüngliche Konzentration des Chlorwasserstoffs, z die des gebildeten Äthylchlorids und C_1 und C_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten, das erstgenannte Zeichen in bezug auf die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol und das letztgenannte in bezug auf die Zersetzung des Äthylchlorids durch Wasser. In alkalichloridhaltigen Lösungen wurde die Geschwindigkeit dargestellt durch die Gleichung[3])

$$\frac{dz}{dt} = C_1 (B - z)(A + B - z) - C_2 z, \qquad (3)$$

wo A die Konzentration des zugesetzten Alkalichlorids bedeutet.

C_2 hat sich in allen untersuchten Fällen als von der Konzentration des Chlorwasserstoffs und Alkalichlorids unabhängig erwiesen. Aber der Wert von C_1 verminderte sich bei der Zunahme der Gesamtelektrolytkonzentration c (in Molen pro Liter Lösung) von $^1/_4$- bis $^1/_1$ norm. Die Verminderung war jedoch so klein, dass C_1 während der Reaktion als unverändert betrachtet werden konnte, weil die Veränderung der Konzentration während der Reaktion in den untersuchten Fällen relativ gering war.

---

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit., S. 439. [3]) Loc. cit., S. 11.

Um zu untersuchen, ob die Abhängigkeit des C_1 von der Elektrolytkonzentration der Formel von DEBYE und HÜCKEL entspricht, mussten neue Messungen ausgeführt werden. Denn die Geschwindigkeit war bei möglichst verschiedenen Elektrolytkonzentrationen zu bestimmen, weil im fraglichen Falle alle in der Formel befindlichen Koeffizienten berücksichtigt werden mussten, wie wir später sehen werden.

Als Lösungsmittel eignete sich zu dem vorliegenden Zweck dasselbe Wasser-Alkoholgemisch, welches ich in meiner ersten, auf diese Reaktion bezüglichen Untersuchung angewandt habe, nämlich ein 25 Molprozent Alkohol enthaltendes Gemisch. Denn in diesem geht die Reaktion bei allen zur Titration am besten geeigneten Konzentrationen (0·1- bis $^1/_1$ norm.) so weit, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit genügender Genauigkeit gemessen werden kann. Andererseits ist hier jedoch die Veränderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels während der Reaktion so gering, dass sie vorläufig unberücksichtigt bleiben kann.

In konzentrierteren Chlorwasserstofflösungen soll man aber auch in diesem Wasser-Alkoholgemisch solche durch Veränderung des Lösungsmittels verursachte sekundäre Erscheinungen beachten, welche die Untersuchung der zu behandelnden Reaktion erschweren würden. Z. B. wird das in konzentrierteren Chlorwasserstofflösungen in grösserer Menge gebildete Äthylchlorid die Eigenschaften des Reaktionsmediums wahrscheinlich so sehr verändern, dass es in der Berechnung berücksichtigt werden muss. Um sekundäre Einflüsse möglichst zu vermeiden, wurden die höher als $^1/_1$ norm. konzentrierten Lösungen ausserhalb dieser Untersuchung gelassen.

Andererseits konnte man nicht niedrigere Konzentrationen als 0·05 norm. verwenden, weil schon bei diesen die Titrationsfehler merklich auf die Resultate einwirken. Denn in verdünnten Chlorwasserstofflösungen verändert sich die Konzentration des Chlorwasserstoffs während der Reaktion der Geschwindigkeitsgleichung (2) entsprechend verhältnismässig weniger, als in stärker konzentrierten.

Weil in den Berechnungen die absoluten Werte von C_1 nicht nötig sind, nur die Veränderung von C_1 mit der Konzentration in Frage kommt, kann man sich mit dem Wert des Gleichgewichtskoeffizienten $\frac{C_2}{C_1}$ behelfen. Denn C_2 ist bei den fraglichen Konzentrationen von der Elektrolytkonzentration unabhängig.

Die Bestimmung von $\frac{C_2}{C_1}$ geschieht in Chlorwasserstofflösungen mittels der Gleichung:

$$\frac{(B-\zeta)^2}{\zeta} = \frac{C_2}{C_1}, \tag{4}$$

wo ζ die in der Gleichgewichtslage gebildete Äthylchloridmenge bedeutet, und in alkalichloridhaltigen Chlorwasserstofflösungen mittels der Gleichung:

$$\frac{(B-\zeta)(A+B-\zeta)}{\zeta} = \frac{C_2}{C_1}. \tag{5}$$

Wegen der Unvollständigkeit der Reaktion in dem Wasser-Alkoholgemisch $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$[1]) kann die Bestimmung von $\frac{C_2}{C_1}$ genauer geschehen als die von C_1. Denn die Titrationsfehler wirken in diesem Falle weniger bei der Gleichgewichtslage, wo die Verminderung der Chlorwasserstoffkonzentration durch die Reaktion am grössten ist. Zudem kann man bei der Anwendung von $\frac{C_2}{C_1}$ statt C_1 die Unsicherheit vermeiden, welche verursacht wird durch die mögliche Veränderung von C_1 mit der Veränderung der Chlorwasserstoffkonzentration während der Reaktion. Denn der in der Gleichgewichtslage erhaltene Wert von $\frac{C_2}{C_1}$ gilt bei der bestimmten Konzentration $B-\zeta$ von Chlorwasserstoff.

Die beobachteten, in den Tabellen 8, 9 und 10 angegebenen Werte von $\frac{C_2}{C_1}$ wurden mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten $(-0{\cdot}22 \cdot 10^4)$[2]) auf 110° reduziert. In der Tabelle 1 sind die für Chlorwasserstofflösungen erhaltenen Werte angegeben. $B-\zeta$ ist die jeweilige Chlorwasserstoffkonzentration in der Gleichgewichtslage. In der Tabelle findet sich auch $\frac{m}{c}$, das Verhältnis der Konzentration in Molen pro 1000 g Lösungsmittel zu der Konzentration in Molen pro Liter Lösung, welches mit Hilfe der gemessenen, in Tabelle 8 angegebenen Wasser- und Alkoholkonzentrationen $[H_2O]$ und $[C_2H_5OH]$ erhalten wird. Die Tabelle enthält ferner die Werte von $\lg\left[\frac{1+0{\cdot}002\, m\, w_1}{\frac{m}{c} d_0}\right]$, welche bei

[1]) Mit $\mathfrak{N}$ wird im folgenden die Molfraktion des Lösungsmittelgemisches und mit N die Molfraktion relativ zum ganzen Gemisch bezeichnet. [2]) Kilpi, loc. cit., S. 442.

Tabelle 1. Chlorwasserstoffsäurelösungen.
$\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$; $T = 110°$.

$B - \zeta$	$\frac{m}{c}$	$\lg\left[\frac{1 + 0{\cdot}002\, m w_1}{\frac{m}{c} d_0}\right]$ [1]	$\frac{C_2}{C_1}$
0·0507	1·086	0·0007	1·141
0·0955	1·087	0·0013	1·373
0·0953	1·087	0·0013	1·394
0·2502	1·089	0·0038	1·909
0·4338	1·097	0·0051	2·384
0·7820	1·107	0·0093	2·573

den späteren Rechnungen zur Anwendung kommen. In diesem Ausdruck bezeichnen w_1 und d_0 das mittlere Molekulargewicht und das spez. Gewicht des Lösungsmittels[1]).

Beim Untersuchen der Reaktion in alkalichloridhaltigen Chlorwasserstofflösungen wurde die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure bei 0·1 norm. gehalten und die des Salzes von 0·15- bis $^1/_1$ norm. variiert. In diesen Lösungen war wegen der Herstellungsmethode der Lösungen die Zusammensetzung des Wasser-Alkoholgemisches nicht genau dieselbe bei verschiedenen Konzentrationen (vgl. S. 448). Um

Tabelle 2. Natriumchloridhaltige Chlorwasserstofflösungen.
$\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$; $T = 110°$.

$B - \zeta$	C_e	$\frac{m}{c}$	$\lg\left[\frac{1 + 0{\cdot}0052\, m w_1}{\frac{m}{c} d_0}\right]$	$\frac{C_2}{C_1}$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{0{\cdot}25}$
0·1006	0·2509	1·088	0·0043	1·971	1·971
0·08850	0·2384	1·088	0·0039	1·990	1·990
0·08282	0·4828	1·096	0·0068	2·475	2·530
0·07360	0·8236	1·106	0·0109	2·409	2·530
0·06881	1·069	1·113	0·0133	2·398*	2·572*

Tabelle 3. Kaliumchloridhaltige Chlorwasserstofflösungen.
$\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$; $T = 110°$.

$B - \zeta$	C_e	$\frac{C_2}{C_1}$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{0{\cdot}25}$
0·09651	0·2365	1·978	1·978
0·09952	0·4829	2·378	2·483

[1]) In diesem Falle: $w_1 = 25{\cdot}0$; $d_0 = 0{\cdot}925$.

die erhaltenen Werte zu demselben Wasser-Alkoholgemisch zu reduzieren, so dass sie miteinander vergleichbar wären, wurde untersucht, wieviel diese Verschiedenheit der Zusammensetzung des Lösungsmittels in $^1/_1$ norm. Salzlösung einwirkt, in welcher Salzlösung der Unterschied zwischen jenem Wasser-Alkohol- und dem Wasser-Alkoholgemisch in der verdünntesten Lösung am grössten ist. Auf Grund der in dieser Lösung bestimmten Veränderung von $\frac{C_2}{C_1}$ beim Verändern der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches wurden die übrigen erhaltenen $\frac{C_2}{C_1}$ mit Hilfe der in den Tabellen 9 und 10 angegebenen Werte von $[H_2O]$ und $[C_2H_5OH]$ zum Wasser-Alkoholgemisch $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$ durch Interpolieren reduziert.

Die in alkalichloridhaltigen Chlorwasserstofflösungen erhaltenen Werte stehen in den Tabellen 2 und 3. $B - \zeta$ gibt die Chlorwasserstoffkonzentration und C_e die ganze Elektrolytkonzentration im Gleichgewicht an. $\frac{C_2}{C_1}$ ist der ursprüngliche und $\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{0{\cdot}25}$ der reduzierte Wert. Die mit einem Sternchen versehenen sind die bei der Interpolation angewandten gemessenen Werte. Die Unterschiede zwischen den durch Interpolation erhaltenen und den ursprünglichen Werten berühren schon an sich die Grenze der Versuchsfehler. Der etwaige von der Interpolation verursachte Fehler kann daher unberücksichtigt bleiben.

In der Tabelle 4 sind die in Wasser-Alkoholgemischen $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}495$ erhaltenen, auf $96{\cdot}5°$ reduzierten Geschwindigkeitskoeffizienten angegeben. Die konzentriertere Lösung war eine natriumchloridhaltige Chlorwasserstofflösung. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in den vorigen Tabellen.

Tabelle 4. Chlorwasserstoffsäure und natriumchloridhaltige Chlorwasserstoffsäure. $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}495$; $T = 96{\cdot}5°$.

$B - \zeta$	C_e	$\frac{m}{c}$	$\lg\left[\frac{1 + 0{\cdot}002\, m w_1}{\frac{m}{c} d_0}\right]$ [1]	$\frac{C_2}{C_1}$
0·0752	0·0752	1·157	0·0024	0·2253
0·0644	0·2144	1·162	0·0047	0·3738

[1]) $w_1 = 32$; $d_0 = 0{\cdot}865$.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Formel von Debye und Hückel.

Die Formel von Debye und Hückel[1]), welche die Abhängigkeit der Ionenaktivität von der Elektrolytenkonzentration auch in konzentrierteren Lösungen darstellt, ist entwickelt worden beim Beachten nicht allein der elektrischen Ladungen und des Durchmessers (des kleinsten Abstands) der Ionen, sondern auch der durch die Elektrolyten hervorgerufenen Veränderung der Dielektrizitätskonstante. Wird als Wert des Durchmessers der Mittelwert der in der Lösung vorhandenen Ionen angenommen, kommt man zu folgender zum Gebrauch geeigneten Form:

$$-\lg f_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{2c}}{1 + a\sqrt{2c}} - B \cdot 2c. \tag{6}$$

Mit f_i ist $\frac{a_i}{N_i}$ oder das Verhältnis der Ionenaktivität a_i zu der in Molfraktionen[2]) angegebenen Konzentration N_i bezeichnet worden. z_i ist die Valenz des Ions und $2c$ die „ionale Konzentration"[3]) pro Liter Lösung. In bezug auf uni-univalente Elektrolyte, von welchen in dieser Untersuchung die Frage ist, ist c gleich der Normalität.

A und α sind von der Dielektrizitätskonstante D_0 des Lösungsmittels, von der absoluten Temperatur T und von dem mittleren Ionendurchmesser a nach folgenden Gleichungen abhängig:

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{1{\cdot}286 \cdot 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} \\ \alpha &= \frac{35{\cdot}57 \cdot 10^8 \cdot a}{(D_0 T)^{1/2}}. \end{aligned}\right| \tag{7}$$

Der Term $B \cdot 2c$, der nur in konzentrierteren Lösungen bemerkbar wird, ist gemäss der Theorie von der Veränderung der Dielektrizitätskonstante durch den Elektrolyten verursacht. B ist mit einem komplizierten Ausdruck darzustellen, welcher jedoch in den Konzentrationen, wo jener Term in Frage kommt, als konstant anzusehen ist. Weil bei konzentrierten Lösungen ausser der Veränderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels wahrscheinlich auch andere Faktoren in Betracht kommen, wird jenem Term in der folgenden Behandlung eine mehr empirische Bedeutung zugeschrieben.

---

[1]) Debye und Hückel, loc. cit. [2]) Als Mole werden in dieser Untersuchung die stöchiometrischen Mengen sowohl der molekularen Verbindungen als der Ionen bezeichnet. [3]) Debye und Hückel, loc. cit.

Der Aktivitätskoeffizient f_i wird gemäss der Formel gleich eins, wenn die Lösung unendlich verdünnt wird.

Das Verhältnis der Aktivität zur Konzentration in Molen pro 1000 g Lösungsmittel, welches Verhältnis mit φ'_i bezeichnet wird, ist, wenn man auch es bei unendlicher Verdünnung gleich eins werden lässt[1]):

$$-\lg \varphi'_i = -\lg \frac{a_i}{m_i} = \frac{A z_i^2 \sqrt{2c}}{1 + \alpha \sqrt{2c}} - B \cdot 2c + \lg[1 + 0{\cdot}002\, m w_1]. \quad (8)$$

Hier bedeutet m die Konzentration in Molen pro 1000 g Lösungsmittel. w_1 bezeichnet das Molekulargewicht des Lösungsmittels oder in einem Lösungsmittelgemisch das mittlere Molekulargewicht des Lösungsmittels.

Bei einem Vergleich mit den Geschwindigkeitskoeffizienten ist es vorteilhaft, den Aktivitätskoeffizienten durch das Verhältnis der Aktivität zur Konzentration in Molen pro Liter Lösung auszudrücken, welches im folgenden mit φ bezeichnet wird. Wenn man auch φ bei unendlicher Verdünnung gleich eins werden lässt, wird sie mit der Gleichung dargestellt:

$$-\lg \varphi_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{2c}}{1 + \alpha \sqrt{2c}} - B \cdot 2c + \lg \left[\frac{1 + 0{\cdot}002\, m w_1}{\frac{m}{c} d_0} \right], \quad (9)$$

wo d_0 das spez. Gewicht des Lösungsmittels ist.

Brönsted und Livingston[2]) haben auf die „Komplexbildungstheorie" von Brönsted[3]) die Formel von Debye und Hückel in der Form angewandt, in welche sie bei unendlich verdünnten Lösungen übergeht[4]):

$$-\lg \varphi_i = A' z_i^2 \sqrt{c}. \quad (10)$$

Beim Einsetzen dieses Ausdruckes in den „reaktionskinetischen Aktivitätsfaktor" $\frac{f_A f_B}{f_{AB}}$, wo f_A, f_B und f_{AB} die respektiven Aktivitätskoeffizienten bedeuten, wurde die Gleichung erhalten:

$$\lg k_1 = \lg k + 2 A' z_A \cdot z_B \sqrt{c}. \quad (11)$$

Hier ist k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unendlicher Verdünnung und k_1 die bei der Elektrolytkonzentration c.

---

1) Scatchard, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2099. 1925. 2) Brönsted und Livingston, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 435. 1927. 3) Brönsted, loc. cit. 4) Hier und im folgenden ist der Faktor $\sqrt{2}$ mit den respektiven Koeffizienten vereinigt. Es ist hier $A' = \sqrt{2} A$.

z_A und z_B stellen die Werte und Zeichen der Ionen dar. Der Einfluss der Elektrolyten auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch diese Gleichung bis auf Zeichen dargestellt. Die Gleichung soll nur bei verdünnten Lösungen gelten.

Die Geschwindigkeitsgleichungen (2) und (3) der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol können, wenn die Dissoziation der Chlorwasserstoffsäure beinahe vollständig ist, so gedeutet werden, dass Wasserstoff- und Chlorionen an der Reaktion teilnehmen. Das Produkt $z_A \cdot z_B$ wäre dann gleich -1. Mit diesem übereinstimmend vermindert der Elektrolytzusatz diese Reaktionsgeschwindigkeit, wie auch aus den Tabellen 1 bis 4 ersichtlich, nach denen $\frac{C_2}{C_1}$ beim Zunehmen der Elektrolytkonzentration grösser wird.

Das quantitative Vergleichen mit der Theorie mittels der Gleichung (11) gelingt hier nicht, weil die Geschwindigkeitskoeffizienten nicht genügend genau bestimmt werden können, wenn die Lösungen so verdünnt sind, dass die lineare Beziehung der Gleichung zur Quadratwurzel der Konzentration gilt. Um die quantitative Beziehung zu untersuchen, war es notwendig, alle in der Gleichung von DEBYE und HÜCKEL vorkommenden Koeffizienten zu beachten. Dies wurde ermöglicht durch einige im folgenden erwähnte, vereinfachende Annahmen, welche jedoch die Anwendungsmöglichkeiten der Gleichung etwas einschränken.

Es wurden in dem Ausdruck $\frac{\varphi_A \varphi_B}{\varphi_{AB}}$ die respektiven, durch die Gleichung (9) dargestellten Aktivitätskoeffizienten eingesetzt, wobei der kleinste Abstand zwischen den Ionen als dem Mittelwert der Ionendurchmesser gleich angenommen wurde (vgl. S. 434). Die daraus folgende Ungenauigkeit kommt weniger zum Vorschein in verdünnten Lösungen, weil hier die Werte der Aktivitäten weniger von a' abhängig sind, in welchem Faktor allein der Ionendurchmesser a gemäss den Gleichungen (7) vorkommt. So wird erhalten:

$$\left.\begin{aligned} -\lg k &= -\lg \frac{\varphi_A \varphi_A}{\varphi_{AB}} \\ &= -\lg k_0 - \frac{2A' z_A z_B \sqrt{c}}{1 + a' \sqrt{c}} - B' c + \lg \left[\frac{1 + 0{\cdot}002\, m w_1}{\frac{m}{c} d_0} \right]. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Diese Gleichung stellt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Elektrolytkonzentration dar. Die Wertigkeiten z_A und z_B

sind mit dem respektiven Zeichen zu nehmen. k_0 ist der Geschwindigkeitskoeffizient bei unendlicher Verdünnung und B' eine Konstante, weil die in den verschiedenen Aktivitätskoeffizienten vorkommenden Werte von B in den fraglichen Konzentrationen als konstant angesehen werden können (vgl. S. 434).

Beim Einsetzen von $z_A \cdot z_B = -1$ in (12) ist die Gleichung zu erhalten, welche die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol (C_1) in ihrer Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration darstellen soll. Weil C_2 bei den untersuchten Konzentrationen sich von der Elektrolytkonzentration unabhängig gezeigt hat[1], können wir schreiben:

$$\lg\left(\frac{C_2}{C_1}\right) = \lg\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0 + \frac{2A'\sqrt{c}}{1+\alpha'\sqrt{c}} - B'c + \lg\left[\frac{1+0{\cdot}002\,m w_1}{\frac{m}{c}\,d_0}\right]. \quad (13)$$

Hier ist $\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$ der Gleichgewichtskoeffizient bei unendlicher Verdünnung.

Eine dieser Formel ähnliche Gleichung wird im vorliegenden Falle auch direkt mit der Annahme erhalten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt der Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoff- und Chlorionen proportional ist. Nur wäre der Ausdruck $\lg\left[\frac{1+0{\cdot}002\,m w_1}{\frac{m}{c}\,d_0}\right]$ mit 2 zu multiplizieren. Der Wert dieses Ausdrucks ist bei den fraglichen Konzentrationen so klein, dass sein Einfluss auf die Berechnungsresultate von untergeordneter Bedeutung ist. Ich habe bei der Herleitung die Theorie von Brönsted angewandt, weil die so zu erhaltende Gleichung (12) sowohl in bezug auf den Wert, wie auf das Zeichen, die Wirkung der Elektrolyte auf die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt.

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit ohne weiteres dem Produkt der Aktivitäten der an der Reaktion teilnehmenden Ionen proportional genommen wird, wäre zu erwarten, dass in verdünnten Lösungen der Elektrolytzusatz immer verlangsamend auf die Reaktion einwirken würde. Dagegen hat es sich erwiesen, dass die Geschwindigkeit der

[1]) Auch dies ist mit der fraglichen Theorie von Brönsted in Übereinstimmung, weil wir hier eine Reaktion zwischen elektrisch neutralen Molekülen haben.

Reaktion zwischen Ionen mit gleichem Zeichen bei Elektrolytzusatz zunimmt[1]).

Es ist theoretisch möglich, z. B. durch Quadrieren, die Werte der Koeffizienten A', α' und B' in der Formel (13) zu berechnen, wenn die bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Werte von $\frac{C_2}{C_1}$ in die Formel eingesetzt werden. Weil jedoch die Konzentration nur von 0·05 norm. bis ungefähr 0·8 norm. variiert wurde (vgl. S. 430), konnten alle diese Koeffizienten wegen der Versuchsfehler nicht unabhängig voneinander bestimmt werden. Aber sie lassen sich zu zwei unabhängigen Koeffizienten reduzieren, wenn der in α' vorkommende Ionendurchmesser a in den verschiedenen in Frage kommenden Verhältnissen als gleich gross betrachtet wird. Nach SCATCHARD ist a in bezug auf Chlorwasserstoffsäure in verschiedenen Wasser-Alkoholgemischen als gleich gross anzusehen[2]). Weil auch diese Annahme sich nur auf α' bezieht, kommt ihr Einfluss um so weniger zum Vorschein, je stärker verdünnt die fraglichen Lösungen sind (vgl. S. 436).

Nach dieser Annahme sind A' und α' bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln den Gleichungen (7) entsprechend nur von der Temperatur und von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig. Wenn die Werte von A' und α' bei der Temperatur T_n und in einem Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstante D_n mit A'_n und α'_n bezeichnet werden, ist gemäss den genannten Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} A' &= A'_n S^{3/2} \\ \alpha' &= \alpha'_n S^{1/2}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wo

$$S = \frac{T_n D_n}{TD}. \tag{15}$$

Hier sind A' und α' die Werte der Koeffizienten bei der Temperatur T und in dem Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstante D. Statt der Gleichung (13) schreiben wir also:

$$\begin{aligned} \lg \frac{C_2}{C_1} &= f(SB') \\ &= \lg\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0 + \frac{2\,A'_n S^{3/2}\sqrt{c}}{1+\alpha'_n S^{1/2}\sqrt{c}} - B'c + \lg\left[\frac{1+0{\cdot}002\,m\,w_1}{\frac{m}{c}}\right]. \end{aligned} \tag{16}$$

---

[1]) BRÖNSTED und LIVINGSTON, loc. cit. [2]) Loc. cit., S. 2103.

Wir haben mit Hilfe dieser Gleichung zu untersuchen, ob die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration sich durch die Formel (13) darstellen lässt und ob die mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhaltenden Werte von A' und α' und die in Wasserlösung bekannten in dem von den Gleichungen (14) und (15) erforderten Verhältnis zueinander stehen.

Wenn z. B. die in Wasserlösung bei 25° berechneten Koeffizienten als die Werte von A'_n und α'_n in die Gleichung (16) eingesetzt werden, bleiben in der Gleichung drei Unbekannte, nämlich S, B' und $\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$. Um die Gleichung auch in bezug auf das unbekannte S in linearer Form zu erhalten, wurde die Taylorsche Reihe entwickelt:

$$f(SB') = f(S_0 B'_0) + \frac{\partial f(S_0 B'_0)}{\partial S} dS + \frac{\partial f(S_0 B'_0)}{\partial B'} dB', \tag{17}$$

wo S_0 und B'_0 Näherungswerte sind und dS, sowie dB' die zu diesen zu addierenden Unbekannten[1]). Für die Werte S_0 und B'_0 konnten in dem untersuchten Falle auch 1 und 0 gesetzt werden.

Die bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Werte von $\frac{C_2}{C_1}$ wurden in die Gleichung (17) eingesetzt. Wenn die so erhaltenen Gleichungen voneinander subtrahiert werden, wird hierdurch $\lg \left(\frac{C_2}{C_1}\right)_0$ weg-eliminiert und man erhält in bezug auf dS und dB' lineare Gleichungen, aus welchen man diese durch Quadrieren berechnen kann.

Weil die in 0·1 norm. Lösung ausgeführten Bestimmungen genauer sind, als die in 0·05 norm. Lösung ausgeführten, wurde der in jener Lösung erhaltene $\frac{C_2}{C_1}$-Wert zum Ausgangspunkt genommen. Es wurden also die für andere Konzentrationen erhaltenen Gleichungen von der für 0·1 norm. Lösung erhaltenen subtrahiert.

Für chlorwasserstoffsaure Wasserlösung bei 25° sind von Hückel[2]) und Scatchard[3]) die Werte von A und α berechnet worden, wobei

---

[1]) In der Gleichung (17) sind:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial f(S_0 B'_0)}{\partial S} = 2\,\dfrac{\frac{3}{2} S_0^{1/2} A'_n \sqrt{c} + S_0\, \alpha'_n A'_n c}{(1 + S_0^{1/2} \alpha'_n \sqrt{c})^2} \\ \dfrac{\partial f(S_0 B'_0)}{\partial B'} = -c. \end{cases}$$

[2]) Hückel, loc. cit. [3]) Scatchard, loc. cit.

die elektrometrisch bestimmten Aktivitätswerte von Chlorwasserstoffsäure zur Anwendung kamen. Nach HÜCKEL wird erhalten:

$$\left.\begin{aligned} A'_n &= 0{\cdot}354 \cdot 1{\cdot}414 = 0{\cdot}501 \\ \alpha'_n &= 0{\cdot}75 \;\;\cdot 1{\cdot}414 = 1{\cdot}060 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(Ia)}$$

und nach SCATCHARD:

$$\left.\begin{aligned} A'_n &= 0{\cdot}357 \cdot 1{\cdot}414 = 0{\cdot}505 \\ \alpha'_n &= 0{\cdot}940 \cdot 1{\cdot}414 = 1{\cdot}329 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(I b)}$$

Weil die erhaltenen α-Werte verschieden gross sind, wurde mit beiden Werten (Ia) und (Ib) gesondert gerechnet, unter Anwendung der in der Tabelle 1 angegebenen Werte von $\frac{C_2}{C_1}$.

Wenn die Werte nach HÜCKEL angewandt werden, wird erhalten:

$$\left.\begin{aligned} A' &= 1{\cdot}137 \\ \alpha' &= 1{\cdot}393 \\ B' &= 0{\cdot}214 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IIa)}$$

Tabelle 5. Chlorwasserstoffsäurelösungen.

$B\text{-}\zeta$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{\text{beob.}}$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{\text{IIa}}$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{\text{IIb}}$
0·0507	1·141	1·117	1·099
0·0955	1·383	(1·383)	(1·383)
0·2502	1·909	1·947	1·965
0·4338	2·383	2·303	2·323
0·7820	2·573	2·581	2·600

Tabelle 6. Natriumchloridhaltige Chlorwasserstofflösungen.

C_e	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{\text{beob.}}$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{\text{IIa}}$	$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{\text{IIb}}$
0·2509	1·971	1·953	1·973
0·2384	1·990	1·918	1·934
0·4828	2·530	2·370	2·388
0·8236	2·530	2·599	2·620
1·069	2·572	2·613	2·630

Aus den Tabellen 5 und 6 ist zu ersehen, dass die aus den in 0·1 norm. Lösung erhaltenen Werte mit Hilfe der Gleichung (13) reduzierten Werte $\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{\text{II a}}$, die unter Anwendung der Koeffizienten (II a) berechnet sind, mit den beobachteten sowohl in chlorwasserstoffsaurer,

als in natriumchloridhaltiger Chlorwasserstoffsäurelösung übereinstimmen.

Die theoretisch zu erwartenden Werte von A' und α' können aus den in Wasserlösung bekannten mit Hilfe der Gleichungen (14) und (15)[1]) berechnet werden, wenn man die Dielektrizitätskonstante der Wasser-Alkoholmischung $\mathfrak{N}_a = 0\cdot25$ bei 110° kennt. Weil diese nicht bekannt ist, muss man sich mit einer annähernden Berechnung begnügen. NERNST[2]) hat für verschiedene Wasser-Äthylalkoholgemische die Dielektrizitätskonstanten bei Zimmertemperatur bestimmt. Durch Interpolation wird aus diesen für das Wasser-Alkoholgemisch $\mathfrak{N}_a = 0\cdot25$ bei 25° die Dielektrizitätskonstante 49·6 erhalten[3]). Beim Reduzieren auf 110° wurde annäherungsweise angenommen, dass die Dielektrizitätskonstante dieses Wasser-Alkoholgemisches sich in derselben Proportion wie die des Wassers mit der Temperatur verändert. Auf Grund der bis auf 75° ausgeführten Messungen von DRUDE[4]) hat HÜCKEL[5]) eine empirische Extrapolationsformel aufgestellt, mit welcher die Dielektrizitätskonstante des Wassers auf höhere Temperaturen reduziert werden kann. In diesem Verhältnis reduziert, wurde für die Dielektrizitätskonstante des fraglichen Wasser-Alkoholgemisches bei 110° der Wert 35·0 berechnet. Mit diesem und dem Wert 78·8 für die des Wassers bei 25° wird mit Hilfe der Gleichungen (14) und (15) für A' und α' erhalten, wenn man von den nach HÜCKEL berechneten Werten (Ia) ausgeht:

$$\left.\begin{aligned} A' &= 1\cdot161 \\ \alpha' &= 1\cdot402. \end{aligned}\right\} \quad \text{(IIa) theor.}$$

Diese stimmen vollständig mit den durch Geschwindigkeitsmessungen erhaltenen (IIa) überein. Auch wird aus den Werten (IIa) mit Hilfe der Gleichungen (14) und (15) für D des Wasser-Alkoholgemisches bei 110° derselbe Wert 35·0 berechnet, welcher Wert durch Extrapolation erhalten wurde.

Wenn man die nach SCATCHARD ausgerechneten Werte (Ib) anwendet, wird gemäss der Geschwindigkeitskoeffizienten erhalten:

$$\left.\begin{aligned} A' &= 1\cdot444 \\ \alpha' &= 1\cdot886 \\ B' &= 0\cdot185. \end{aligned}\right\} \quad \text{(IIb)}$$

---

[1]) Statt dieser können hier die ursprünglichen Gleichungen (7) angewandt werden, wenn man für α den respektiven Wert annimmt. [2]) NERNST, Z. physikal. Chem. **14**, 660. 1894. [3]) Vgl. SCATCHARD, loc. cit., S. 2104. [4]) DRUDE, Ann. Phys. **59**, 61. 1896. [5]) HÜCKEL, Z. Elektrochem. **34**, 546. 1928.

Auch die mit diesen zu erhaltenden Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten entsprechen den beobachteten, wie aus den Tabellen 5 und 6 zu ersehen, wo die bezüglichen Werte mit $\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{\mathrm{II\,b}}$ bezeichnet sind.

Für die Werte A' und α' wäre theoretisch zu erwarten, wenn die Dielektrizitätskonstante gleich 35·0 ist:

$$\left\{\begin{array}{l} A' = 1{\cdot}165 \\ \alpha' = 1{\cdot}757. \end{array}\right\} \qquad \text{(IIb) theor.}$$

Für die Dielektrizitätskonstante würde man aus den Koeffizienten (IIb) 30·7 statt des zu erwartenden 35·0 erhalten.

Die Übereinstimmung ist nicht so gut wie mit den Werten von Hückel, kann aber doch als für den beabsichtigten annähernden Vergleich als genügend betrachtet werden. Die unerwartet gute Übereinstimmung im ersten Falle muss wegen der vorhandenen Fehlerquellen und wegen der Unsicherheit beim Vergleichen als ein Zufall betrachtet werden.

Wenn die Dielektrizitätskonstante des Wasser-Alkoholgemisches bei 110° bekannt wäre, wäre es am natürlichsten, A' aus dem in Wasserlösung bei 25° bestimmten Wert zu berechnen, welcher letztgenannte ungefähr gleich 0·50 ist. Dann könnten α' und B' durch Quadrieren berechnet werden. Wenn für die fragliche Dielektrizitätskonstante der oben ausgerechnete Wert 35 genommen wird, erhält man für A' 1·16. Mit diesem wird durch Quadrieren für B' 0·19 und für α' 1·45 ausgerechnet. Der letztgenannte Wert gibt für α' in Wasserlösung bei 25° den Wert 1·10 gegen 1·06 nach Hückel und 1·33 nach Scatchard.

Nach dem vorher Gesagten kann die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Elektrolytkonzentration bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Alkohol durch die Gleichung von Debye und Hückel dargestellt werden. Die mit Hilfe der ausgeführten reaktionskinetischen Messungen zu erhaltenden Werte von A' und α' stimmen mit den Werten überein, mit welchen diese Gleichung die Abhängigkeit der elektrometrisch bestimmten Ionenaktivität der Chlorwasserstoffsäure von der Elektrolytkonzentration darstellt.

Nach diesem Resultat verändert sich die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol mit der Elektrolytkonzentration proportional dem Produkt der elektrometrisch gemessenen Wasserstoff- und Chlorionenaktivität.

Der erst in konzentrierten Lösungen mehr bemerkbare Einfluss von B' ist in den untersuchten Konzentrationen zu gering, als dass man aus diesen Messungen einen für den Vergleich mit der Theorie genügend genauen Wert dafür bekommen könnte. Ausserdem ist B nach Hückel durch einen komplizierten Ausdruck darzustellen, welcher Koeffizienten enthält, deren Abhängigkeit von der Temperatur nicht bekannt ist. Deshalb kann man nicht seinen bei 25° bestimmten Wert auf 110° reduzieren, um mit den durch Geschwindigkeitsmessungen erhaltenen zu vergleichen. Auch ist nach Scatchard[1]) der von ihm für B in der Wasser-Alkoholmischung $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$ bei 25° angegebene Wert 0·12 unsicher. Für B' erhält man also nach Scatchard bei 25° gleich 0·24, während wir bei 110° 0·185 bzw. 0·214 erhielten.

Jedenfalls kann man wohl auch hier dem B' wenigstens eine empirisch zu verwertende Bedeutung geben (vgl. S. 434).

Man kann schon aus den Tabellen 1 bis 3 ersehen, dass die in alkalichloridhaltigen Chlorwasserstoffsäurelösungen erhaltenen Werte der Koeffizienten $\frac{C_2}{C_1}$ ungefähr ebenso gross sind, wie die in Chlorwasserstoffsäurelösung von der gleichen Konzentration erhaltenen. Dementsprechend stimmen nach der Tabelle 6 die Werte von $\frac{C_2}{C_1}$, welche man mit den obigen Koeffizienten A' und α' erhält, mit den in natriumchloridhaltigen Chlorwasserstoffsäurelösungen beobachteten Werten überein. In der Tabelle besagt der Index, mit welchen Koeffizienten die Berechnung ausgeführt worden ist. Auch hier wurde beim Reduzieren zu den betreffenden Konzentrationen der bei 0·1 norm. Chlorwasserstoffsäurelösung bestimmte Wert $\frac{C_2}{C_1}$ zum Ausgangspunkt genommen.

Diese Gleichmässigkeit in den verschiedenen Elektrolytlösungen ist wohl in der Weise zu deuten, dass die individuelle Wirkung der Ionen in den untersuchten Konzentrationen wegen der Versuchsfehler und der früher genannten sekundären Einflüsse nicht zum Vorschein kommt.

4. Die Werte von A' und α' beim Variieren des Wasser-Alkoholgemisches.

Nach der Theorie sollen die Werte von A' und α' mit der Zunahme des Alkoholgehalts des Gemisches grösser werden, weil die Dielektrizitätskonstante dabei kleiner wird. Untersuchungen in ver-

[1]) Scatchard, loc. cit.

schiedenen Wasser-Alkoholgemischen sind im Gange. Es sollen vorläufig zwei Bestimmungen angeführt werden, welche in einem ungefähr 0·5 Molfraktionen Alkohol enthaltenden Gemisch ausgeführt wurden, und welche man in genannter Hinsicht zum Vergleichen anwenden kann. Die Gleichgewichtskoeffizienten, auf 96·5° reduziert, sind in der Tabelle 4 angegeben.

In Wasser-Alkoholgemischen von höherem Alkoholgehalt ist die Gefahr grösser, dass die Zusammensetzung des Lösungsmittels sich während der Reaktion verändert, weil die Reaktion in ihnen weiter fortschreitet. Die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure kann deshalb hier nicht so gross genommen werden, wie bei der im vorigen untersuchten Wasser-Alkoholmischung $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$. Die konzentriertere der hier in Betracht gezogenen Lösungen war natriumchloridhaltig, wo die Reaktion nicht so weit geht, wie in einer in bezug auf den Elektrolytgehalt gleich konzentrierten Chlorwasserstoffsäurelösung. In dieser Lösung kommen deshalb diesbezügliche sekundäre Einflüsse weniger zum Vorschein. Anderenteils tritt die Verschiedenheit der betreffenden Wirkung der Wasserstoff- und Natriumionen bei den hier vorkommenden Konzentrationen noch nicht zutage, wie man nach den im vorigen angeführten, im Alkoholgemisch $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$ ausgeführten Messungen schliessen kann.

Um mit zwei Konzentrationen auszukommen, muss man B' für die Berechnung von S der Gleichung (16) kennen. Nach SCATCHARD[1]) erhält man für B' in Wasser-Alkoholgemischen $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$ und $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}50$ bei 25° die Werte 0·240 und 0·258. In dieser Proportion reduziert, ergibt sich aus dem Wert 0·214 bei $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$ (vgl. S. 440) der Wert 0·23 für B' bei $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}50$.

Für die Dielektrizitätskonstante des Wasser-Alkoholgemisches $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}50$ bei 96·5° wurde in früher beschriebener Weise (S. 441) 27·6 erhalten.

In der Tabelle 7 sind die mit den von HÜCKEL für Wasserlösung angegebenen Werten erhaltenen Werte mit dem Index a und die mit den Werten nach SCATCHARD mit dem Index b bezeichnet.

Tabelle 7.

	IIIa	$IIIa_{(theor.)}$	$IIIa_{(red.)}$	IIIb	$IIIb_{(theor.)}$	$IIIb_{(red.)}$
A'	1·64	1·75	1·71	2·23	1·75	2·17
a'	1·57	1·61	1·60	2·19	2·01	2·16

[1]) SCATCHARD, loc. cit.

Die durch die reaktionskinetischen Messungen bestimmten Werte (III) stimmen beim Anwenden der Werte von HÜCKEL mit den theoriegemäss nach dem Wert 27·6 der Dielektrizitätskonstante zu erwartenden auch in diesem Falle besser überein als die, welche mit den Werten von SCATCHARD erhalten werden.

Die im Wasser-Alkoholgemisch $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}50$ erhaltenen Werte (III) sind grösser, als die entsprechenden im Gemisch $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$ erhaltenen (II), wie gemäss der Theorie zu erwarten ist. Auch in quantitativer Hinsicht besteht die zu erwartende Proportion. Dies ist aus der Tabelle 7 zu ersehen, wo mit $\text{III}_{(\text{red.})}$ die Werte bezeichnet sind, welche man von den Werten II ausgehend mit Hilfe der Gleichungen (14) und (15) erzielt[1]). Wegen der relativ grossen Verschiedenheit der von HÜCKEL und SCATCHARD für Wasserlösung angegebenen α-Werte sollen, in Anbetracht der hier vorkommenden verhältnismässig geringen Verschiedenheit der Koeffizienten II und III, nur die mit demselben Index a· (HÜCKEL) oder b (SCATCHARD) bezeichneten Werte miteinander verglichen werden.

Weil die Abhängigkeit des C_1 von der Konzentration nach der vorliegenden Untersuchung mathematisch darzustellen ist, können wir die Integration der Differentialgleichung (2) bzw. (3) mit Berücksichtigung der Veränderung von C_1 während der Reaktion ausführen. Die Rechnungsresultate sollen demnächst publiziert werden.

5. Diskussion über den Reaktionsmechanismus.

Meine erste Untersuchung über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol[2]) bezweckte hauptsächlich, eine in empirischer Bedeutung anzuwendende Geschwindigkeitsformel für diese Reaktion zu finden. Die respektiven Geschwindigkeitsgleichungen wurden gemäss der Dissoziationstheorie von ARRHENIUS hergeleitet.

Unter der Annahme, dass die undissoziierten Chlorwasserstoffmoleküle auf Alkohol gemäss der Reaktionsgleichung (1) einwirken, wurde eine Geschwindigkeitsgleichung von der Form (2) erhalten, wo C_1 den Faktor $\frac{\alpha^2}{K}$ enthielt, wenn α den Dissoziationsgrad und K die „Dissoziationskonstante" bedeuten.

---

[1]) Die respektiven bei dieser Berechnung anzuwendenden Werte der Dielektrizitätskonstante sind 35·0 (S. 441) und 27·6 (S. 444), und die Temperaturen 110° und 96·5° C. [2]) Z. physikal. Chem. **86**, 427. 1914.

Als der Reaktionsmechanismus näher untersucht[1]) wurde, erwies es sich, als man C_1 mit den respektiven aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Werten des Dissoziationsgrades verglich, dass die Verminderung von C_1 mit der Konzentration der Chlorwasserstoffsäure langsamer war, als gemäss der Proportion $\frac{\alpha^2}{K}$ zu erwarten war. Die Annahme, dass die undissoziierten Chlorwasserstoffmoleküle gemäss der Gleichung (1) auf Alkohol einwirken, wurde deshalb fallen gelassen.

Statt dessen wurde angenommen, dass die Chlorionen auf Alkohol gemäss der Gleichung einwirken:

$$Cl' + C_2H_5OH = C_2H_5Cl + OH'. \qquad (18)$$

Wenn die Wasserstoffionen diese Reaktion katalytisch beschleunigen, war zu erwarten, dass C_1 bei der Zunahme der Konzentration in der Proportion α^2 abnimmt. Weil C_1 sich langsamer mit der Konzentration verminderte, wurde angenommen, dass auch die undissoziierten Chlorwasserstoffmoleküle katalytisch aktiv sind. Die Abnahme von C_1 entsprach bei der Veränderung der Konzentration von $^1/_4$- bis $^1/_1$ norm. der nach SNETHLAGE[2]) aufgestellten Annahme, dass die undissoziierten Chlorwasserstoffmoleküle doppelt so aktiv wie die Wasserstoffionen sind. Bei grösserer Veränderung der Konzentration kann man auch mit dieser Annahme nicht ohne neue Hilfshypothesen zurecht kommen[3]). Aber die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen erschweren die Bestimmung des Dissoziationsgrades und somit die Untersuchung bezüglich der Mitwirkung der undissoziierten Chlorwasserstoffmoleküle neben den Wasserstoffionen bei der Reaktion.

Nach der vorliegenden Untersuchung verändert sich C_1 mit der Konzentration in derselben Proportion wie das Produkt der Wasserstoff- und Chlorionenaktivität.

Dies könnte gemäss der zuletzt behandelten Annahme so gedeutet werden, dass Chlorionen auf Alkohol nach der Gleichung (18) einwirken, und dass Wasserstoffionen diese Reaktion katalytisch beschleunigen. Wenn die Dissoziation von Chlorwasserstoffsäure in der

---

[1]) Ann. Acad. Scient. Fenn. A **16**, Nr. 3. 1920. [2]) SNETHLAGE, Z. Elektrochem. **18**, 544. 1912. Z. physikal. Chem. **85**, 253. 1913. [3]) KILPI, Acta Chem. Fenn. **2**, Nr. 3. 1929.

untersuchten Wasser-Alkohollösung in merkbarem Grade unvollständig wäre, könnte dies als Beweis gegen die katalytische Mitwirkung undissoziierter Moleküle angeführt werden.

Aber diese Abhängigkeit des C_1 von der Konzentration lässt sich auch mit Hilfe der oben genannten, zuerst aufgestellten Annahme deuten, nach welcher die undissoziierten Moleküle gemäss der Gleichung (1) auf Alkohol einwirken. Gemäss der Gleichung:

$$\frac{a_{H^{\cdot}} \cdot a_{Cl'}}{a_{HCl}} = K_a, \tag{19}$$

wo mit $a_{H^{\cdot}}$, $a_{Cl'}$ und a_{HCl} die Aktivität von Wasserstoffionen, Chlorionen und undissoziierten Chlorwasserstoffmolekülen bezeichnet wird und K_a die Aktivitätskonstante bedeutet, ist die Aktivität von undissoziiertem Chlorwasserstoff proportional dem Produkt der Wasserstoff- und Chlorionenaktivität. Wenn die undissoziierten Chlorwasserstoffmoleküle auf Alkohol einwirken, würde zu erwarten sein, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt der Wasserstoff- und Chlorionenaktivität proportional ist, wie nach der vorliegenden Untersuchung der Fall ist.

Mit dieser Annahme würde die Wirkung der Elektrolyte auf die Reaktionsgeschwindigkeit sekundär (siehe S. 427).

Wir können also nicht entscheiden, welcher der besprochenen Annahmen der Vorzug zu geben ist. Bei der Herleitung der Formel für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration kommt man zu der gleichen Formel (13), unabhängig davon, mit welcher von diesen Annahmen hergeleitet wird.

6. Messungsergebnisse.

Die Messungen wurden in zwei Wasser-Alkoholgemischen ausgeführt, deren Molfraktionen in bezug auf Alkohol ungefähr gleich 0·25 und 0·50 waren. Die Konzentrationen des Alkohols und des Wassers in Molen pro Liter Lösung ([C_2H_5OH] und [H_2O]) sind in den Tabellen 8, 9 und 10 angegeben[1]).

---

[1]) Man braucht die Werte [C_2H_5OH] und [H_2O] beim Reduzieren der Gleichgewichtskoeffizienten zu derselben Wasser-Alkoholmischung, wenn das Verhältnis der Wassermenge zur Alkoholmenge in der Lösung bei verschiedenen Konzentrationen nicht genau gleich ist (vgl. S. 432). Ausserdem kann mit Hilfe dieser Werte $\frac{m}{c}$ ausgerechnet werden, welchen Wert man bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten braucht.

Die Reaktionslösungen wurden so hergestellt, dass wässerige Chlorwasserstoffsäure mit den nötigen Mengen Alkohol und Wasser zusammengemischt wurde. Die Bereitung der Lösungen geschah bei Zimmertemperatur (ungefähr 18° C), wobei die Temperatur jedesmal gemessen und bei der Berechnung der Konzentration berücksichtigt wurde. Beim Vermischen der Flüssigkeiten wurden wegen der dabei stattfindenden Kontraktion alle verschiedenen Flüssigkeiten, sowie das Endvolumen des Gemisches gemessen, um $[C_2H_5OH]$ und $[H_2O]$ berechnen zu können[1]).

Behufs Darstellung der Chlorwasserstoffsäurelösungen, die bei der Berechnung der Koeffizienten der Gleichung von DEBYE und HÜCKEL zur Anwendung kamen, wurden die Alkohol- und Wassermengen so abgemessen, dass ihr Verhältnis zueinander immer gleich gross war.

Aber in den alkalichloridhaltigen Lösungen war die Zusammensetzung des Wasser-Alkoholgemisches wegen der Darstellungsmethode etwas verschieden bei verschiedenen Konzentrationen. Diese Lösungen wurden so hergestellt, dass in die Messflasche, in welche die abgewogene Salzmenge eingesetzt war, so viel Alkohol gemessen wurde, dass seine Molkonzentration pro Liter Lösung beim Füllen der Flasche 9·17 ausmachte. Danach wurde die Flasche mit chlorwasserstoffsaurer Wasserlösung und der erforderlichen Menge Wasser gefüllt. In 0·1 norm. Lösung war dann $\mathfrak{N}_a = 0{\cdot}25$. Aber in konzentrierteren Lösungen wird der Wassergehalt um so kleiner, je konzentrierter die Lösung ist, wie auch aus den Tabellen 9 und 10 zu ersehen ist.

Die zur Herstellung der Lösungen angewandte wässerige Chlorwasserstoffsäurelösung war aus konzentrierter, reiner Chlorwasserstoffsäure durch Destillieren mit konzentrierter Schwefelsäure und Leiten des Chlorwasserstoffgases in Leitfähigkeitswasser bereitet.

Der Alkohol wurde über Kalk gekocht und danach dreimal ohne Kalk mit dem Dephlegmator destilliert. Der Alkoholgehalt wurde aus der Dichte berechnet.

Als Titrierungsflüssigkeit kam entweder carbonatfreies Natriumhydroxyd oder Bariumhydroxyd von der Konzentration der zu untersuchenden Chlorwasserstoffsäurelösung zur Anwendung. Die zur Ti-

[1]) Die Dichten, welche nötig waren, um die in der benutzten wässerigen Chlorwasserstoffsäurelösung und im Alkohol vorkommenden Wassermengen zu berechnen, wurden aus den betreffenden Tabellen in LANDOLT-BÖRNSTEIN entlehnt.

tration benutzte Lösungsmenge war jedesmal 10 cm³ und wurde mit einer geeichten Pipette abgemessen.

Die Geschwindigkeiten wurden in einem Thermostaten nach PALOMAA[1]) bei ungefähr 96·5° und 110° C gemessen. Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Gleichgewichtskoeffizienten können mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten (S. 431) auf dieselbe Temperatur reduziert werden.

Als Reaktionsgefäss dienten zugeschmolzene Rohre aus Jenaer Normalglas oder Borosilicatglas, welche zuvor mit Wasserdampf behandelt waren.

In den Tabellen 8, 9 und 10 bedeuten die Bezeichnungen:

$[C_2H_5OH]$ = die Konzentration des Alkohols in Molen pro Liter Lösung,

$[H_2O]$ = die Konzentration des Wassers in Molen pro Liter Lösung,

B = die Konzentration des Chlorwasserstoffs in Molen pro Liter Lösung,

A = die Konzentration des Salzes in Molen pro Liter Lösung,

ζ = die Konzentration des Äthylchlorids[2]) in Molen pro Liter Lösung,

T = Temperatur bei der Ausführung der Bestimmung,

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{(B-\zeta)^2}{\zeta} \quad \text{bzw.} \quad \frac{(B-\zeta)(A+B-\zeta)}{\zeta}.$$

t = Zeitangabe in Minuten.

Tabelle 8. Chlorwasserstoffsäurelösungen.

$[C_2H_5OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	B	ζ	$\frac{C_2}{C_1}$	t
9·17	27·78	108·7	0·05285	0·00215	1·192	7·200
9·17	27·78	109·0	0·1016	0·0063	1·442	8·700
9·17	27·78	107·5	0·1016	0·0061	1·496	7·200
9·15	27·58	106·5	0·2793	0·0291	2·151	8·640
9·08	27·38	108·2	0·5081	0·0743	2·533	8·460
9·01	27·17	108·5	1·008	0·2260	2·706	7·440
13·38	13·75	96·4	0·1002	0·0250	0·2262	9·970

[1]) STÄHLER, Handbuch der Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie. Erster Teil, S. 475. 1913. [2]) ζ wurde aus der Abnahme der Konzentration der Chlorwasserstoffsäure berechnet.

Tabelle 9.

Natriumchloridhaltige Chlorwasserstoffsäurelösungen.

$[C_2H_5OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	B	A	ζ	$\frac{C_2}{C_1}$	t
9·17	27·60	109·3	0·1131	0·1503	0·0125	2·018	7·200
9·17	27·60	108·6	0·0985	0·1499	0·0101	2·087	8·460
9·17	27·24	109·3	0·0986	0·4000	0·01578	2·534	8·760
9·17	26·78	108·6	0·0976	0·7500	0·02400	2·526	5·760
9·17	26·42	108·7	0·0982	1·0000	0·02939	2·506	7·200
9·05	27·28	108·7	0·0969	0·9870	0·02737	2·688	7·140
13·38	13·57	96·0	0·1003	0·1500	0·0359	0·3848	10·000

Tabelle 10.

Kaliumchloridhaltige Chlorwasserstoffsäurelösungen.

$[C_2H_5OH]$	$[H_2O]$	T in Grad	B	A	ζ	$\frac{C_2}{C_1}$	t
9·17	27·60	109·2	0·09651	0·1500	0·01006	2·033	7·680
9·17	26·89	109·7	0·09952	0·4000	0·01665	2·402	7·520

Zusammenfassung.

Die Gleichgewichtskoeffizienten der früher entwickelten Geschwindigkeitsgleichungen bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol wurden in den 25 und 50 Molprozent Äthylalkohol enthaltenden Gemischen bestimmt. Die Temperaturen waren ungefähr 96·5° und 110° C, zu welchen die bei etwas abweichenden Temperaturen erhaltenen Gleichgewichtskoeffizienten reduziert wurden.

Ausser in Chlorwasserstoffsäurelösungen fanden die Messungen in einigen natriumchlorid- und kaliumchloridhaltigen Chlorwasserstoffsäurelösungen statt.

Der Wert des Gleichgewichtskoeffizienten $\frac{C_2}{C_1}$ nahm mit der Elektrolytkonzentration (0·05 bis 0·8 norm.) zu, und um so langsamer, je konzentrierter die Lösung war. Weil C_2 bei den untersuchten Konzentrationen sich als von der Elektrolytkonzentration unabhängig gezeigt hat, nimmt der Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten C_1 der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol mit der Konzentration ab.

Bei den untersuchten Konzentrationen war kein Unterschied in bezug auf die fragliche Wirkung von Chlorwasserstoffsäure, Natriumchlorid und Kaliumchlorid merkbar.

Es wurde versucht, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Elektrolytkonzentration mit Hilfe der Theorie von Brönsted und der von Debye und Hückel zu erklären.

Zu diesem Zwecke wurden die Werte der Koeffizienten A' und α' des Ausdrucks $\frac{A'\sqrt{c}}{1+\alpha'\sqrt{c}}$ in der Formel von Debye und Hückel mit Hilfe der ausgeführten reaktionskinetischen Messungen ausgerechnet und mit den theoriegemäss zu erwartenden verglichen. Die Ausrechnung der Koeffizienten gelang mit einigen die Berechnung vereinfachenden Annahmen.

Die erhaltenen Werte der Koeffizienten stimmen mit den theoriengemäss zu berechnenden so gut überein, wie man es bei dem annäherungsweise ausführbaren Vergleich verlangen kann.

Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol sich mit der Elektrolytkonzentration proportional dem Produkt der elektrometrisch gemessenen Wasserstoff- und Chlorionenaktivität verändert.

Helsinki, Suomi (Finnland), Proped. Agrikulturchem. Laborat. d. Univ.
März 1929.

Bemerkung zu einer Abhandlung von A. M. Berkenheim, Über neue Gesetzmässigkeiten in den Reihen der elementaren Ionenradien.

Von

V. M. Goldschmidt.

(Eingegangen am 6. 4. 29.)

Die Ausführungen von A. M. Berkenheim über zahlenmässige Beziehungen zwischen den Ionenradien der Elemente werden vom Verfasser als physikalisch unbegründet angesehen.

Herr A. M. Berkenheim[1]) versucht, einfache zahlenmässige Beziehungen zwischen den Ionenradien zahlreicher Elemente festzustellen. Ausgangspunkt seiner Betrachtungen ist eine von D. Mendelejeff für die Atomgewichte aufgestellte Regel, nach welcher das Atomgewicht eines Elements das arithmetische Mittel der Atomgewichte im periodischen System benachbarter Elemente sein solle.

Wir wissen heute, dass dieser von D. Mendelejeff aufgestellten Regel kein einfacher physikalischer Sinn entsprechen kann, da die chemisch feststellbaren „Atomgewichte" bei den meisten Elementen nur statistische Mittelwerte aus den wahren Atomgewichten mehrerer Isotopen sind; das chemische Atomgewicht ist für die meisten Elemente überhaupt keine charakteristische Atomkonstante, welche etwa den Ionenradien in bezug auf physikalischen Sinn vergleichbar wäre.

Dass die Ionenradien der Elemente in erster Annäherung dem arithmetischen Mittel der Nachbarionen entsprechen, ist darin begründet, dass die Kurven der Ionenradien so schwach gekrümmt sind, dass sie in erster Annäherung in eine Reihe geradliniger Stücke zerteilt werden können.

Herr A. M. Berkenheim versucht ferner, eine Proportionalität zwischen den Ionenradien und gewissen „einfachen" Zahlen festzustellen, beispielsweise sollen sich die Radien des einfach negativen Chlors und des zweifach negativen Schwefels verhalten wie

$$11\frac{5}{8} \text{ zu } 10\frac{7}{8},$$

also wie die ganzen Zahlen 93:87.

---

[1]) A. M. Berkenheim, Z. physikal. Chem. **141**, 35. 1929. Siehe auch denselben Verfasser Z. physikal. Chem. **136**, 231. 1928.

Wenn man bedenkt, dass die von mir 1926 veröffentlichten Ionenradien grossenteils kaum eine grössere Genauigkeit beanspruchen dürfen als etwa $\pm 2\%$, in manchen Fällen sogar $\pm 5\%$, so muss man dem Versuch sehr skeptisch gegenüberstehen, aus den empirischen Ionenradien die Existenz „ganzzahliger“ Verhältnisse des Typus 93:87 zu erweisen.

Gewiss sind die Ionenradien durch Ordnungszahl und Elektronenanordnung der einzelnen Ionenarten eindeutig und gesetzmässig bestimmt unter Voraussetzung bestimmter Koordinationsbedingungen; jedoch ist kein physikalischer Grund ersichtlich, der zugunsten gerade der von A. M. Berkenheim postulierten Verhältniszahlen spräche.

Ich kann daher Herrn A. M. Berkenheim nicht beistimmen, wenn er seine berechneten Ionenradien dazu benutzt, um die Richtigkeit meiner empirischen Radien gegenüber den von L. Pauling auf wellenmechanischer Grundlage berechneten theoretischen Ionenradien zu behaupten.

Sowohl die empirische Bestimmung von Ionenradien, wie sie auf Grundlage des 1926 vorliegenden Beobachtungsmaterials erfolgen konnte, als auch die erste wellenmechanische Berechnung der theoretischen Ionenradien war noch mit einem solchen Grad von Ungenauigkeiten verknüpft, dass man auf die Unterschiede der Ergebnisse beider Arten von Radienbestimmungen gar kein Gewicht legen darf, sondern dass man im Gegenteil betonen muss, wie ausgezeichnet beide Arten von Radiengrössen übereinstimmen. Nach unserer heutigen Kenntnis darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen, dass in manchen Fällen die theoretischen Radien von Pauling der Wahrheit näher entsprechen, in anderen Fällen hingegen die von mir 1926 angegebenen empirischen Radien. Jedenfalls darf man nicht auf Grundlage der von Herrn A. M. Berkenheim berechneten Radien schliessen, dass die von mir angegebenen Radien in fast allen Fällen richtiger seien als jene von Pauling.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
März 1929.

Bücherschau.

Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden. Von H. A. Lorentz. Bd. II: Kinetische Probleme. Bearbeitet von E. D. Bruins und J. Reudler. Ins Deutsche übersetzt von G. L. de Haas-Lorentz. VI + 136 Seiten mit 23 Figuren im Text. Bd. III: Äthertheorien und Äthermodelle. Bearbeitet von H. Bremekamp. Nach der zweiten holländischen Auflage ins Deutsche übersetzt von G. L. de Haas-Lorentz. IV + 78 Seiten mit 19 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928.

Mit dem vorliegenden Doppelband findet die Reihe der deutschen Ausgaben von H. A. Lorentz', des berühmten holländischen theoretischen Physikers, Vorlesungen über theoretische Physik ihre Fortsetzung, nachdem vor einiger Zeit zunächst „Die Theorie der Strahlung“ herausgekommen war. Es ist eine ganz eigenartige Form von Vorlesungen, die uns hier entgegentritt, mit einem ganz besonderen Reiz. Zunächst werden die Grundlagen des betreffenden Gebiets kristallklar und mit künstlerischer Eleganz hingestellt, dann geht es oft erstaunlich schnell, aber doch ganz sicher, zu einem komplizierteren Problem. Als Beispiel sei hier das erste Kapitel genannt, das von der Aufstellung der hydrodynamischen Gleichungen für eine inkompressible reibende Flüssigkeit über den Widerstand einer Kugel zur Einsteinschen Theorie der Brownschen Bewegung führt. Ausführlich behandelt werden im ersten Band noch die Untersuchungen von Knudsen über verdünnte Gase und die kinetische Theorie von Elektronensystemen (Richardson).

Der dritte Band enthält eine historisch hochinteressante Darstellung der Äthertheorien und versetzt uns damit in die Gedankenwelt, die vor wenigen Jahrzehnten, im Höhepunkt von Lorentz' Lebensarbeit, die theoretische Physik beherrschte und zu der Lorentz selbst — als Vorläufer der Relativitätstheorie — die berühmte Kontraktionshypothese lieferte. Wir haben heute bereits so viel Distanz von all dem gewonnen, dass es einen besonderen Genuss bedeutet, aus berufenstem Mund die Wurzeln sich schildern zu lassen. Den Abschluss des Bandes bildet eine Darstellung der Bjerknesschen Kräfte zwischen pulsierenden Kugeln in einer Flüssigkeit, die weitgehende Analogien zu den elektromagnetischen Kräften aufweisen.

Die Ausstattung des Bandes ist des Stoffes würdig. *L. Schiller.*

Abhandlungen über die hydrodynamische Theorie der Schmiermittelreibung, von N. Petrow, O. Reynolds, A. Sommerfeld und A. G. Michell. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 218. IV + 227 Seiten mit 45 Figuren im Text. Herausgegeben von L. Hopf. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1927.

Der vorliegende neue Band aus „Ostwalds Klassikern“ bringt die grundlegenden Arbeiten eines technisch ausserordentlich wichtigen Anwendungsgebiets der hydrodynamischen Theorie der laminaren Strömung. Unter den Namen der Verfasser dürfte den Lesern dieser Zeitschrift Sommerfeld als einer der Führer in der modernen Atomtheorie am bekanntesten klingen. Seine in diesem Bändchen enthaltene erste Arbeit entstammt allerdings einer gänzlich anderen Arbeitsrichtung

und der Zeit, in der SOMMERFELD noch Professor der Mechanik an der Technischen Hochschule Aachen war. Es gelang ihm darin vor allem, die von PETROW begründete und von REYNOLDS (bekannt durch die „REYNOLDSsche Zahl") in dem Kernpunkt (exzentrische Lage des Zapfens in der Schale) erheblich klarer erfasste Theorie für den wichtigsten Fall des zylindrischen Lagers wesentlich zu vereinfachen und damit praktisch verwendbarer zu gestalten. Die Arbeit von MICHELL ist bekannt durch den Namen des MICHELL-Spurlagers, zu dessen Berechnung die hier wiedergegebene MICHELLsche Theorie die Grundlage lieferte.

Die Arbeiten sind von L. HOPF sorgfältig revidiert und mit Anmerkungen versehen, die auch den Anschluss an neuere Arbeiten gestatten. Sehr dankenswert sind auch die biographischen Daten. Das Büchlein wird in der wissenschaftlichen Technik dankbar begrüsst werden. *L. Schiller.*

Die anisotropen Flüssigkeiten, Tatsachen und Theorien. Von C. W. OSEEN, Prof. a. d. Universität Upsala. (EUCKENS Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Bd. 20, Heft 2.) Gebr. Borntraeger, Berlin 1929. Preis geh. M. 6.80.

Vor etwa 40 Jahren entdeckte REINITZER und fast gleichzeitig O. LEHMANN jene Gruppe von Stoffen, die zunächst als flüssige Kristalle, später als liquo-kristalline Stoffe, und heute als anisotrope Flüssigkeiten bezeichnet werden. Die anfangs geringe Zahl ihrer Repräsentanten wurde später durch D. VORLÄNDER ausserordentlich vergrössert, so dass man jetzt Hunderte von ihnen kennt. VORLÄNDERS vom rein chemischen Standpunkt aus unternommene Arbeiten lieferten den Nachweis, dass die optische und mechanische Anisotropie dieser Stoffe in enger Beziehung zu der molekularen Konstitutionsformel steht. Ausserdem brachte die Entwicklung des Gebiets bis etwa 1910 im wesentlichen nur die nähere Charakterisierung durch einige physikalische Eigenschaften, wie Reibung und Oberflächenspannung, die phasentheoretische Untersuchung des Unterschieds zwischen „trübflüssiger" und „klarflüssiger" Phase, der sehr gründlich durch KOCK bewiesen wurde, und die ebenfalls wesentliche Feststellung, dass eine Reihenfolge besteht, die von den Stoffen mit relativ grosser „Klärungswärme", mikroskopisch deutlichen Strukturelementen (wie Azoxybenzoesäureester) zu denen mit sehr kleiner „Klärungswärme" führt, die optisch kaum anders als durch Farbenübergänge als anisotrop erkennbar sind (Cholesterinderivate).

In einer Spezialvorlesung über dieses Thema, die der Berichterstatter damals hielt, musste deutlich betont werden, dass die eigentliche Aufklärung des Gebiets erst noch zu schaffen sei.

Bald darauf wurde durch die Arbeiten von FRIEDEL, MAUGUIN u. A., welche auch die heute allgemein eingeführte Definition der „smektischen" und „nematischen" Struktur mit sich brachten, wesentliche Fortschritte erzielt, und später entwickelten M. BORN und OSEEN die Formeln der theoretischen Optik für diese Fälle. Durch diese und andere Arbeiten hat sich auch auf dem Gebiet der liquokristallinen Stoffe die Einordnung unter die allgemeinen Gesichtspunkte der in rascher Entwicklung begriffenen elektrischen Theorie der Materie vollzogen.

Diese gegenwärtige Lage, ihre Vorgeschichte und die Fragen, die noch zu lösen sind, erfahren in der vorliegenden Schrift von OSEEN eine vortreffliche Darstellung. *C. D.*

Latex, von Ernst A. Hauser. Mit einem Anhang Patentübersicht, bearbeitet von C. Boehm v. Boernegg. XII + 231 Seiten. Theodor Steinkopff, Dresden 1927. Preis brosch. M. 16.—, geb. M. 17.50.

In den letzten Jahren hat das Interesse für den eigentlichen Rohstoff des Kautschuks, für den Latex, in theoretischer und technischer Hinsicht stark zugenommen, so dass schon von diesem Gesichtspunkt aus eine Monographie über Latex sehr zu begrüssen ist. Dabei ist bemerkenswert, diese Monographie aus der Hand eines Fachmannes zu bekommen, der nicht nur technisch, sondern auch wissenschaftlich den Latex sehr genau kennt, hat er doch diesen am Gewinnungsort studieren können. Ausserdem hat der Verfasser den Latex selbst wissenschaftlich mit modernsten Methoden studiert und durch Anwendung von Azimutblende und Mikromanipulator neue und überraschende Einblicke in die physikalische Chemie des Latex gebracht. In einem Schlusskapitel werden die Ergebnisse der wissenschaftlichen Arbeiten über den inneren Aufbau des Kautschuks in ausgezeichneter Weise zusammengefasst. Für den Spezialisten wird der Anhang der deutschen und englischen Patente von Wert sein. *A. Kuhn.*

Über Lösungs- und Verdünnungswärmen einiger starker Elektrolyte, von Dr. Erich Lange. (Euckens Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie.) Gebr. Borntaeger, Berlin 1928.

Zu der Theorie von Debye und Hückel, aus welcher folgt, dass in hohen Verdünnungen das Verhalten starker Elektrolyte in erster Linie von den elektrischen Ladungen der Ionen bestimmt wird, und welche heute wohl insoweit allgemein anerkannt wird, hat Nernst betont, dass die „chemischen", also sprunghaften, Übergänge der „klassischen" Elektrolytlehre nicht ganz ausser Betracht gelassen werden dürfen. Gegenüber der sachlich nicht gerechtfertigten schematischen Anwendung der Debye-Hückelschen Grenzformeln auf beliebig hohe Konzentrationen, die in der Literatur häufig vorkommt und natürlich den Urhebern der Theorie selbst nicht zur Last fällt, ist diese Mahnung eines der Begründer der „klassischen" Lehre gewiss am Platze, und auch derjenige wird sie für zweckmässig halten, der der Meinung ist, dass die hiernach heute noch notwendige Annahme zweier Arten von Wirkungen, der elektrischen und der chemischen, in vielleicht nicht ferner Zukunft einer einheitlichen Auffassung weichen wird.

Jedenfalls ist durch diese gegenwärtige Antithese die Aufmerksamkeit wieder auf die Energieeffekte verdünnter Lösungen gerichtet worden, und Nernst hat mit einigen Mitarbeitern deshalb deren Verdünnungswärmen mit bis dahin unerreichter Genauigkeit neu bestimmt. Sehr bald ist ihm darin der Verfasser der vorliegenden Schrift gefolgt und hat seinerseits ebenfalls mit sehr hoher Präzision Lösungen gemessen, deren Konzentrationen bis unterhalb von 0·001 Mol/Liter liegen. Er berichtet nunmehr im Zusammenhang über die Messungsanordnungen, die Ergebnisse und deren theoretische Konsequenzen für die Lehre von den starken Elektrolyten. Ein vorausgeschicktes Einleitungskapitel behandelt die thermodynamischen Zusammenhänge und die von Born, Debye u. a. eingeführten Vorstellungen über das Verhalten fester und gelöster Stoffe, soweit sie für das Thema in Betracht kommen.

Die Monographie beruht auf guter Kenntnis und Verarbeitung der Literatur und ist klar und instruktiv abgefasst. *C. D.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von E. Abderhalden. Abt. III: Physikalisch-chemische Methoden. Teil A, Heft 6. Elektronen- und Ionenröhren von Ferdinand Scheminzky. S. 931 bis 1370. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1928. Preis geh. M. 25.—.

Diese Lieferung des Handbuchs unterscheidet sich von den anderen durch eine ausserordentliche Vielseitigkeit, die in der mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeit der Elektronenröhre für elektrische Schaltungen begründet ist. In dieser erschöpfenden Darstellung bleibt wohl keine physikalische Messgrösse übrig, die sich nicht auf irgendeine Weise der Elektronenröhre einprägen und dadurch in gewünschter Weise nachzeichnen liesse. So werden z. B. für die akustische Wiedergabe der Nerven-, Muskel- und Herzaktionsströme geeignete Schaltungen angegeben. Einen praktisch besonders wichtigen Teil stellen die Verstärkung und akustische Wiedergabe von Organgeräuschen und die Sprachregistrierung dar. An dieser Stelle findet eine kritische Besprechung der augenblicklich zur Verfügung stehenden Mikrophone statt. Unter den für die Wiedergabe empfohlenen Lautsprechern fehlt der elektrodynamische, der gerade sowohl für die niedrigen Frequenzen der Herztonverstärkung, wie auch für die Verstärkung der hohen Lungentöne allen anderen überlegen sein dürfte. Im Anschluss hieran wird die Schallverstärkung für Schwerhörige behandelt. Bemerkenswert ist auch der Abschnitt über Registrierung und Verstärkung von Lichterscheinungen, in dem über die Schaltung der Photozelle an die Elektronenröhre berichtet wird.

Die speziellen Anwendungen der Elektronenröhre werden in folgender Weise behandelt: Die Röhre 1. als Widerstand, 2. als elektrisches Ventil, 3. als Richtverstärker, 4. als Gleichstromverstärker, 5. als Wechselstromverstärker, 6. als Schwingungserzeuger, 7. als Messinstrument (Röhrenvolt- und Amperemeter).

Unter den hieraus für das biologische Arbeiten sich ergebenden Anwendungsmöglichkeiten seien erwähnt: Messung der Hautpolarisation, Röntgendosierung, die Erzeugung von Reizströmen für Forschung und Therapie.

Von ganz besonderem Interesse ist die Beschreibung einiger Kondensatormikrometer für Wachstumsmessungen (Messmöglichkeit 10^{-6} cm).

Ein besonderer Hinweis auf die Verwendungsmöglichkeit der Röhrenschaltung für p_H-Messungen wäre zweckmässig gewesen; nur der bewanderte Physikobiologe wird sich die notwendige Schaltung aus dem Vorhandenen selbst herauslesen.

Das Literaturverzeichnis ist reichhaltig und nahezu fehlerfrei. *H. Sachse.*

Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie (nach Smith-Haber). Neu herausgegeben von V. Kohlschütter unter Mitarbeit von W. Feitknecht und H. W. Kohlschütter. XII + 132 Seiten. G. Braun, Karlsruhe 1928. Brosch. M. 5.—, geb. M. 5.60.

Wie der Titel bereits mitteilt, handelt es sich um eine Anleitung zum ersten Experimentieren im Hochschulunterricht, wie sie vor 25 Jahren unter dem Namen Smith-Haber Einführung fand. Durch die Gliederung des Inhalts wird eine Stoffkenntnis vermittelt, wie sie auch im Lehrbuch oder in der Vorlesung geboten wird; nur soll die eindrucksvolle Nähe dem Studenten die Vorgänge besonders einprägen. Darüber hinaus ist eine Besprechung der wichtigsten experimentellen Manipulationen mit eingefügt. Der Text ist reichlich mit Fragezeichen gewürzt. Am Schluss des Buches befinden sich einige recht zweckmässige Tabellen. *H. Sachse.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Abderhalden. Abt. III, Physikalisch-chemische Methoden, Teil A, Heft 7 (Lieferung 272). Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1928. Preis M. 9.—.

H. Schade und K. Mayr, Methodik der Gewebselastometrie und der H-Ionenmessung am lebenden Organismus.

Es wird ein Apparat beschrieben, der die Elastizität der äusseren Haut zu untersuchen gestattet, und der die bisherige subjektive Abschätzung der elastischen Qualitäten mit der palpierenden Hand durch physikalische Grössen ersetzt. Wenn die Methode ihr Versprechen bezüglich Genauigkeit und Differentialdiagnostik zwischen Ödem und anderen in vita bisher noch nicht trennbaren Gewebsschäden hält, ist ihr eine Zukunft in der klinischen Praxis gewiss. Eine weitere Vervollständigung erfährt das klinische Laboratorium durch die Beschreibung von Methoden der Wasserstoffionenkonzentrationsmessung mit einer neuen Subkutanelektrode, in Trans- und Exsudaten, auf Wund- und Schleimhautflächen und auf der Epidermis.

Silvester Prát, Die polarographische Methode.

Unter Hinweis auf die theoretische Ableitung von Heyrovský wird eine Darstellung der Methode gegeben: Mit Hilfe einer tropfenden Quecksilberelektrode werden Abscheidungspotentiale und Leitfähigkeiten der Untersuchungsstoffe gemessen und automatisch registriert, so dass aus Lage und Form der entstandenen Kurven Schlüsse auf qualitative und quantitative Verhältnisse in der Untersuchungslösung zu ziehen sind. Hierbei sollen die chemischen Methoden an Schnelligkeit, zum Teil auch an Genauigkeit übertroffen werden, wie der Verfasser an einigen Beispielen aus der analytischen Chemie und der Pflanzenphysiologie darlegt.

I. M. Kolthoff, Die Pufferlösungen bei der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

Einer Definition des Begriffs mit kurzer Erläuterung der Eigenschaften einer Pufferlösung folgen die gebräuchlichsten Puffergemische in tabellarischer Angabe der Konzentrationen unter Hinweis auf ihre Vorzüge und Nachteile. Die praktische Seite bei der Auswahl der Gemische, insbesondere für biologische Arbeiten, findet dabei eingehende Berücksichtigung.

Karl Schultze, Methodik der Bestimmung der Kapillarität.

Der Verfasser umreisst zunächst das grosse Gebiet der kapillaren Erscheinungen und wendet sich in systematischem Aufbau der Beschreibung der kapillaren Systeme und der Besprechung der Kapillarflüssigkeiten zu, um danach die Benetzung und Verdrängung zu diskutieren. Dabei sind Anwendungsgebiete aus der Technik, dem chemischen Laboratorium, der Physiologie und Pathologie, und der Bodenkunde eng verflochten mit der Darstellung der Methodik und der Ableitung einer theoretischen Betrachtung. Zur Bestimmung der quantitativen Verhältnisse bei den kapillaren Erscheinungen sind, nachdem die Herstellung der verschiedenen Kapillarsorten aus Glas, Metall und Gelen näher beleuchtet ist, zahlreiche Methoden zur Messung des Randwinkels, der Steighöhe, der Aufstiegsgeschwindigkeit, der Benetzungswärme und der Verdunstung in Für und Wider erörtert.

Diesem Bande des Handbuchs ist durch die Vielseitigkeit seines Inhalts, der fast jeder Disziplin der Naturwissenschaften Wertvolles zu bieten vermag, das Interesse der Biologen gesichert. *O. Harnapp.*

Colloid Symposium Monograph, papers presented at the fifth national Symposium on Colloid Chemistry, June 1927, edited by Harry B. Weiser. 394 Seiten. Chemical Catalog Comp., New York 1928. Preis $ 6.50.

Das vorliegende Buch umfasst die Vorträge auf der V. amerikanischen kolloidchemischen Versammlung im Jahre 1927. Ein Hauptverhandlungsthema fehlt hier, wie es auf den deutschen naturwissenschaftlichen Versammlungen üblich geworden ist, so auch bei den Versammlungen der Kolloid-Gesellschaft; die Vorträge erstrecken sich also auf zahlreiche Gebiete auch der angewandten Kolloidchemie. Die Einleitung bildet ein Vortrag von H. R. Kruyt: Unity in the theory of Colloids, der über die Bedeutung der elektrischen Ladung bei den solvatisierten Kolloiden handelt und sich gegen den Dualismus zwischen lyophoben und lyophilen Kolloiden wendet, mit besonderen Hinweisen auf die Überbewertung der Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration. Es schliesst sich eine Arbeit von W. D. Harkins an über Stabilität von Emulsionen unter dem Gesichtspunkt der sich ausbildenden Häutchen. Eine Anzahl anderer Arbeiten beschäftigen sich mit Adsorption. In einer interessanten Arbeit von E. O. Kraemer sind die Abweichungen behandelt, die die Sole gegen die Gesetze der klassischen Molekularkinetik zeigen. Für den Kolloidforscher sind noch von Bedeutung die Untersuchungen von Gortner und Mitarbeitern über Ionenreihen bei der Peptisation der Weizenglobuline. Eine ganze Reihe von Untersuchungen beschäftigt sich mit der Frage der Plastizität, zum Teil noch mit methodisch-experimentellen Fragen. Daneben sind noch zahlreiche, zum Teil technisch-wissenschaftliche Arbeiten von speziellerem kolloidchemischem Interesse, auf die im einzelnen nicht hingewiesen werden kann. Im ganzen gibt das Buch einen ganz interessanten Einblick in die Probleme der amerikanischen Kolloidforschung, dessen Lektüre auch das bemerkenswert klare Satzbild amerikanischer Bücher angenehm gestaltet. *A. Kuhn.*

Colloid Symposium Monograph, papers presented at the sixth Symposium on Colloid Chemistry, June 1928, edited by H. B. Weiser. 346 Seiten. Chemical Catalog Comp., New York 1928. Preis $ 6.50.

Der vorliegende Bericht über die VI. Kolloid-Versammlung, die 1928 in Canada stattfand, wurde diesmal nicht als national bezeichnet, da ein Drittel der Arbeiten canadische und englische Vorträge sind, daneben auch ein deutscher von E. A. Hauser (über neue mikroskopische Untersuchungsmethoden beim Vulkanisationsproblem). Da auch diesmal ein Hauptversammlungsthema nicht gestellt war, so umfasst der Inhalt ein ziemlich weites Gebiet. Am Anfang steht ein sehr allgemein gehaltener Vortrag von W. B. Hardy, den man als Ehrengast eingeladen hatte, betitelt: Living matter. Im ganzen enthält dieser Band mehr biologische Themen als die vorhergehenden Bände, allerdings zum Teil rein physikalischer Natur, über Grenzflächenladungen an Zellen usw. Von den hier interessierenden physikalisch-chemischen Arbeiten seien hervorgehoben zwei Arbeiten McBains und Mitarbeiter über Adsorption an der Oberfläche wässeriger, oberflächenaktiver Lösungen, deren auch rechnerische Durchführung interessant ist, ferner eine Arbeit Harkins über elektrische Ladung von Oberflächen, Ausbreitungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten und die Dicke von Oberflächenschichten. Weiter finden sich Beiträge über Oberflächenleitfähigkeit (D. R. Briggs), Leitfähigkeit von Pulvern (F. B. Kendrick

und F. J. GIFFEN). Von S. E. SHEPPARD sei eine Arbeit über Kornwachstum in Silberhaloidniederschlägen erwähnt. Der Rest der 25 Arbeiten bezieht sich auf Themen rein kolloidchemischen Interesses, darunter eine Arbeit von J. B. NICHOLS über die Entwicklung der Ultrazentrifuge, Untersuchungen über Emulsionen, über Hydratationsprobleme, den physikalischen Charakter von Niederschlägen (H. B. WEISER) und anderes. Wenn auch, wie üblich, Satzbild und Zeichnungen sehr gut sind, so ist die Wiedergabe von Photographien zum grösseren Teil nicht besonders gelungen. *A. Kuhn.*

Mechanochemistry and the Colloid Mill, by PIERCE M. TRAVIS. 191 Seiten. Chemical Catalog Comp., New York 1928.

Das Buch beginnt mit einer konfusen Einleitung, die keine Übersicht über Kolloidchemie verrät. Als Vorlage diente offensichtlich ALEXANDERS Colloid-chemistry, Bd. I, aus dem ein Auszug fabriziert wurde, ohne dass durch diese an sich gute Unterlage Missverständnisse vermieden worden wären (wer unterscheidet denn zwischen kolloiden Lösungen und kolloiden Suspensionen, wie S. 10 behauptet wird; nur ein Beispiel). Es ist ein historischer Irrtum, dass HERSCHEL die Systematik der Kolloide angegeben hat; diese stammt von WO. OSTWALD. HERSCHEL hat allerdings vor die Typen noch Nummern gesetzt. Zu den sonstigen schiefen Darstellungen kommt ein Kampf mit der Optik. Die Fachwelt dürfte erstaunt sein zu lesen, dass es mit dem Mikroskop möglich ist, in homogenen flüssigen Systemen, wie Luft und Wasser, eine enorme Anzahl kleiner Oberflächen zu sehen. Was da über die Optik kolloider Systeme herauskommt, kann man sich vorstellen. Die folgenden spezielleren Kapitel, wie sie jede Einführung in die Kolloidchemie enthält, sind erträglicher. Verfasser hält sich strenger an seine Quelle unter Annahme des jeweiligen Standpunkts. Eine naive kritiklose Behandlung der Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration überrascht nicht weiter.

Der neue Vorschlag „Mechanochemie“ ist überflüssig. Gewiss befriedigt der Name Kolloidchemie nicht recht; leider hat sich der Vorschlag C. DRUCKERS, Stratochemie, der die Sache am besten trifft, nicht eingeführt. Verfasser hat allerdings noch etwas anderes im Auge, er will von den Methoden sprechen, Kolloide auf mechanischem Wege herzustellen, also mechanische Dispergierungsverfahren. Nach der den grösseren Teil des Buches umfassenden, oben gekennzeichneten Einführung in die Kolloidchemie, die besser weggeblieben wäre, geht er zur Emulsionstheorie und -technik über. Was er dabei speziell über Homogenisieren und die dazu nötigen Maschinen sagt, verrät Sachkenntnis.

Das Beste und Brauchbare am Buch ist die Besprechung der Kolloidmühlen und deren technischer Anwendungsmöglichkeiten. Verfasser hat den ehrlichen und gesunden Standpunkt, dass es eine eigentliche richtige Kolloidmühle zwar nicht gibt, da mit keiner dieser Maschinen die wahre kolloide Verteilung erreicht wird (von seltenen Ausnahmen abgesehen). Trotzdem leisten diese Maschinen für viele Zwecke Besonderes und führen zu feineren Dispersionen, als die bisherigen Vermahlungsanlagen. Was er unter Kolloidmühlen versteht, sind sämtlich sehr schnell laufende Maschinen. Wir wissen heute allerdings, dass langsam laufende Kugelmühlen in richtiger Anordnung mit Bruchteilen des Kraftaufwandes das gleiche oder besseres leisten. Immerhin lernt man hier einige amerikanische Typen kennen.

A. Kuhn.

Eingegangene Bücher.

ABDERHALDEN, EMIL, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. II, Physikalische Methoden, Teil 2, Heft 9, Lieferung 283. KELLER-Jena, Die quantitative Spektralanalyse. HESS-Zürich, Die Verwendung des Schmalfilms für biologische Zwecke. HEILMEYER-Jena, Farbmessungen an gefärbten Körperflüssigkeiten mit dem PULFRICHschen Stufenphotometer. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien.) Geh. M. 6.—.

ABDERHALDEN, EMIL, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. II, Physikalische Methoden, Teil 2, Heft 10, Lieferung 284. SCHEIBE-Erlangen, Photographische Absorptionsapparate. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien.) M. 3.—.

ALEXANDER, Colloid Chemistry. Theoretical and Applied. Vol. II. (The Chemical Catalog Company, Inc., New York 1928.) Geb. $ 15.50.

BILTZ, Qualitative Analyse. 11. und 12. Aufl. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1928.) In Leinen M. 3.50.

BILTZ, Unorganische Chemie. 15. bis 17. Aufl. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1928.) Geb. M. 4.80.

BLÜH, OTTO und STARK, NANDOR, Die Adsorption. Sammlung Vieweg. (Friedrich Vieweg & Sohn, A.-G., Braunschweig 1929.) Geh. M. 7.75.

DANNEMANN, Vom Werden der naturwissenschaftlichen Probleme. (Wilhelm Engelmann, Leipzig.) Geh. M. 17.—, geb. M. 19.—.

EUCKEN, Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Bd. 20, Heft 1. BAEYER-GERHARDT, Die interferometrische Messung. 12 Abbildungen. (Gebr. Borntraeger, Berlin.)

GELLHORN, Das Permeabilitätsproblem. Monographien aus dem Gebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere. Bd. 16. (Julius Springer, Berlin.) Geh. M. 34.—, geb. M. 35.40.

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. Teil Natrium (System Nr. 21). (Chemie, G. m. b. H., Berlin.) M. 150.—, Subskr.-Preis M. 118.— (postfrei).

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. Teil Radium (System Nr. 31). (Chemie, G. m. b. H., Berlin.) M. 15.—, Subskr.-Preis M. 12—. (postfrei).

KAUSCH, Der Schwefelkohlenstoff. Seine Eigenschaften, Herstellung und Verwendung. Mit 71 Textabbildungen. (Julius Springer, Berlin.) Geb. M. 32.—.

LUDWIG, Reduktionstabelle für Heizwert und Volumen von Gasen. (R. Oldenbourg, München und Berlin.) Geh. M. 1.50.

OPPENHEIMER-PINCUSSEN, Die Methodik der Fermente. Lieferung 5. (Georg Thieme, Leipzig.) Geh. M. 28.—.

SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband. Mit 30 Abbildungen. (Friedrich Vieweg & Sohn, A.-G., Braunschweig.) Geh. M. 12.—, geb. M. 14.50.

The Technology Reports of the Tôhoku Imperial University. Vol. VIII, no. 1. Published by Tôhoku Imperial University, Sendai, Japan.

VAIL, Soluble Silicates in Industry. (The Chemical Catalog Company, New York 1928.)

WILLSTÄTTER, Untersuchungen über Enzyme. Bd. I und II. Mit 138 Abbildungen. (Julius Springer, Berlin.) Geh. M. 124.—, geb. M. 138.—.

Sachregister zu Band 137—141.

Jahreszahlen.

1928: Band 137 bis 139. 1929: Band 140 und 141.

Autorenregister zu Band 137–141.

Jahreszahlen.

1928: Band 137 bis 139. 1929: Band 140 und 141.